

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2003年 5月 9日

出願番号  
Application Number:

特願2003-131204

[ST.10/C]:

[JP2003-131204]

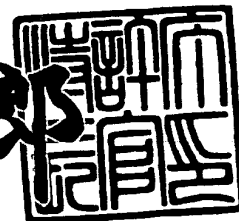
出願人  
Applicant(s):

三菱電機株式会社

2003年 6月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3051567

【書類名】 特許願

【整理番号】 545595JP01

【提出日】 平成15年 5月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 13/11

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社  
社内

【氏名】 田畑 要一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社  
社内

【氏名】 中谷 元

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社  
社内

【氏名】 葛本 昌樹

【特許出願人】

【識別番号】 000006013

【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088199

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹中 岑生

【選任した代理人】

【識別番号】 100073759

【弁理士】

【氏名又は名称】 大岩 増雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100093562

【弁理士】

【氏名又は名称】 児玉 俊英

【選任した代理人】

【識別番号】 100094916

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 啓吾

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 098166

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オゾン発生装置およびオゾン発生方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 放電により酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生装置において、前記酸素ガスと酸化化合物の存在のもとで放電によって励起し、その励起光により前記酸化化合物を解離、もしくは前記酸化化合物の前記酸素ガスの解離促進作用によってオゾンを生成する原料ガスを供給する原料ガス供給手段を設けたことを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項 2】 放電により酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生装置において、前記オゾン発生装置内に二酸化窒素が少なくとも 0.001 p p m ~ 数十 p p m の範囲内で含んでいることを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項 3】 第 1 の電極と、前記第 1 の電極に対向し放電領域を形成する第 2 の電極とを設けるとともに、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に電源から交流電圧を印加し、第 1 原料ガスとして酸素ガスを供給する第 1 原料ガス手段と酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる第 2 原料ガスを供給する第 2 原料ガス供給手段と前記酸化化合物ガスを解離、もしくは前記酸化化合物の前記酸素ガスの解離促進できる放電励起光を発することのできる第 3 原料ガスを供給する第 3 原料ガス供給手段とを有し前記第 1 ないし第 3 原料ガス供給手段による原料ガスを前記放電領域ギャップ間に放電を生じさせた空間に所定の流量  $Q$  供給し前記放電領域部に放電電力  $W$  を注入してオゾンガスを発生させるものにおいて、前記第 1 原料ガスである酸素ガスと前記第 2 原料ガスと前記放電によって i) 酸化化合物ガスを得るとともに、前記放電による前記第 3 原料ガスのガス原子もしくは分子の励起による ii) 所定の光波長を発する励起光を生起し、iii) 前記酸化化合物ガスと前記励起光との化学反応、もしくは酸化化合物ガスの光触媒反応で、酸素原子 (O 原子) が生成および増殖され、iv) 前記原料酸素ガス (O<sub>2</sub> 分子) との結合作用で、前記 i)、ii)、iii) および iv) の放電およびガスの化学反応作用の循環 (サイクル)、もしくは酸化化合物ガスの光触媒反応で略 10 g / m<sup>3</sup> (4667 p p m) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出

せるようにしたことを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項 4】 前記酸化化合物ガスを解離できる放電励起光を発することのできる第 3 原料ガスを約 5 0 0 p p m 以上添加させ、略 1 0 g / m<sup>3</sup> (4667 p p m) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたことを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項 5】 前記酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる第 2 原料ガスを二酸化窒素 (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> または NO<sub>2</sub>) もしくは一酸化窒素 (NO) とし、前記二酸化窒素 (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> または NO<sub>2</sub>) もしくは一酸化窒素 (NO) を約数 p p m 以上添加させ、略 1 0 g / m<sup>3</sup> (4667 p p m) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたことを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項 6】 前記原料ガスに前記請求項 4 に記載の第 2 原料ガスを約数 p p m 以上添加させる手段として、前記第 3 原料ガスに請求項 4 に記載の第 2 原料ガスを 1 0 0 p p m 以上の添加させた補助原料ガスとし、前記第 1 原料ガス (酸素ガス) に前記補助ガスを数% 以上添加させる手段によって略 1 0 g / m<sup>3</sup> (4667 p p m) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたことを特徴とする請求項 5 に記載のオゾン発生装置。

【請求項 7】 前記第 1 原料ガス、第 2 原料ガスおよび第 3 原料ガスとしてそれぞれ 99.99% 以上の高純度ガスを混合するようにしたことを特徴とする請求項 2、3、4、5 または請求項 6 に記載のオゾン発生装置。

【請求項 8】 前記酸素ガスと酸化化合物の存在のもとで放電によって励起しその励起光により前記酸化化合物を解離もしくは前記酸化化合物によって前記酸素ガスの解離促進作用によって、オゾンを生成する原料ガスとして、酸素原子を生成可能な酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガス自身を放電によって生成できる単一のガス種を用いることを特徴とする請求項第 1 に記載のオゾン発生装置。

【請求項 9】 前記単一のガス種として窒素酸化物ガスもしくは窒素を用いることを特徴とする請求項第 8 に記載のオゾン発生装置。

【請求項 1 0】 前記窒素酸化物ガスもしくは窒素の添加量を 1 5 0 0 p p m 以下としたことを特徴とする請求項第 9 に記載のオゾン発生装置。

【請求項 1 1】 前記酸素ガスを含む原料ガスを  $2\text{ L/min}$  以上供給することにより、 $200\text{ g/m}^3$  以上の高濃度オゾンを取り出せるようにしたことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 1 0 のいずれかに記載のオゾン発生装置。

【請求項 1 2】 前記第 2 原料ガスを二酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}_4$  または  $\text{NO}_2$ ) もしくは一酸化窒素 ( $\text{NO}$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ )、炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ ) もしくは一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) のいずれかを少なくともメタン ( $\text{CH}_4$ ) もしくはメタン酸化化合物ガス、数 ppm 以上含んだガスとしたことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 1 1 のいずれかに記載のオゾン発生装置。

【請求項 1 3】 前記原料ガスに前記請求項 1 1 の第 2 原料ガスを約数 ppm 以上添加させる手段として、前記第 3 原料ガスに請求項 1 1 記載の第 2 原料ガスを  $100\text{ ppm}$  以上の添加させた補助原料ガスとし、前記第 1 原料ガス（酸素ガス）に前記補助ガスを数%以上添加させる手段によって略  $10\text{ g/m}^3$  ( $4667\text{ ppm}$ ) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたことを特徴とする請求項 1 2 に記載のオゾン発生装置。

【請求項 1 4】 前記第 3 原料ガスをヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガスとしたことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5、6 ならびに請求項 1 1 および請求項 1 2 のいずれかに記載のオゾン発生装置。

【請求項 1 5】 前記原料ガスに含まれる窒素ガスおよび窒素酸化化合物ガスの添加量を  $1500\text{ ppm}$  以下としたことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5、6 ならびに請求項 1 1 および請求項 1 2 のいずれかに記載のオゾン発生装置。

【請求項 1 6】 オゾン濃度または発生量を変える手段として、酸素ガスに対する何れかのガス添加量を変えることができる可変手段を設けたことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 1 5 のいずれかに記載のオゾン発生装置。

【請求項 1 7】 所定の放電領域において放電により酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生装置において、前記放電領域に設けられた誘電体もしくは電極面に光触媒物質を含有させるか、前記誘電体もしくは電極の表面が酸素ガスもしくはオゾンガスで光触媒物質化されることにより、前記放電領域における放電により、前記光触媒物質に前記放電光を吸収させることによ

り、前記光触媒物質を励起状態にさせ、前記酸素ガスと酸化化合物の存在のもとで前記酸化化合物を解離もしくは酸素ガスを解離促進できる光波長相当のエネルギーを前記光触媒面から酸素ガスに与え、前記酸素ガスを解離させオゾンを生成するようにしたことを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項 1 8】 第 1 の電極と、前記第 1 の電極に対向し放電領域を形成する第 2 の電極とを設けるとともに、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に電源から交流電圧を印加し、第 1 原料ガスとしての酸素ガスを供給する第 1 原料ガス手段と酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる第 2 原料ガスを供給する第 2 原料ガス供給手段とを有し前記酸化化合物ガスを解離できる放電励起光を発することのできる第 3 原料ガスを供給する第 3 原料ガス供給手段とを有し前記第 1 ないし第 3 原料ガス供給手段による原料ガスを前記放電領域ギャップ間に放電を生じさせた空間に所定の流量  $Q$  供給し前記放電領域部に放電電力  $W$  を注入してオゾンガスを発生させるものにおいて、前記放電領域に設けられた誘電体もしくは電極面に光触媒物質を含有させるか、酸素ガスもしくはオゾンガスで前記誘電体もしくは電極の表面が光触媒物質化されたものとともに、前記第 1 原料ガスである酸素ガスと前記第 2 原料ガスと前記放電によって i) 酸化化合物ガスを得るとともに、前記放電領域部の光触媒物質による、ii) 所定の光波長を発する励起光を生起し、iii) 前記酸化化合物ガスと前記励起光との化学反応、もしくは光触媒反応で、酸素原子 ( $O$  原子) が生成および増殖され、iv) 前記原料酸素ガス ( $O_2$  分子) との結合作用で、前記 i) 、 ii) 、 iii) および iv) の放電およびガスの化学反応作用の循環 (サイクル)、もしくは前記酸化化合物ガスの光触媒反応と前記誘電体もしくは電極の表面の光触媒物質の光触媒反応で略  $10\text{ g/m}^3$  ( $4667\text{ p p m}$ ) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたことを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項 1 9】 前記オゾンを生成するための専用原料ガスボンベとして、第 1 原料ガスとしての酸素ガスに、前記第 2 原料ガスとしての酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できるガスを含ませた専用原料ガスボンベを構成したことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 1・8 のいずれかに記載のオゾン発生装置。

【請求項 2 0】 前記オゾンを生成するための専用原料ガスボンベとして、第 1 原料ガスとしての酸素ガスに、前記第 3 原料ガスとしての酸化化合物ガスを解離できる放電励起光を発することのできるガスを含させた専用原料ガスボンベを構成したことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 1 8 のいずれかに記載のオゾン発生装置。

【請求項 2 1】 前記オゾンを生成するための専用原料ガスボンベとして、第 1 原料ガスとしての酸素ガスに、前記第 2 原料ガスとしての酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できるガスおよび前記第 3 原料ガスとしての酸化化合物ガスを解離できる放電励起光を発することのできるガスを含させた専用原料ガスボンベを構成したことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 1 6 のいずれかに記載のオゾン発生装置。

【請求項 2 2】 前記オゾンを生成するための補助原料ガスボンベとして、前記第 3 原料ガスとしての酸化化合物ガスを解離できる放電励起光を発することのできるガスに、前記第 2 原料ガスとしての酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できるガスを含させた補助原料ガスボンベを構成したことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 1 8 のいずれかに記載のオゾン発生装置。

【請求項 2 3】 放電により所定の酸素ガスに処理を施してオゾンを発生させるにあたり、前記酸素ガスと反応して酸化化合物を生成するとともに、放電によって励起しその励起光により前記酸化化合物を解離もしくは前記酸化化合物の酸素ガスの解離促進作用によりオゾンを生成するオゾン生成ガスを供給することを特徴とするオゾン発生方法。

【請求項 2 4】 第 1 原料ガスとしての酸素ガスと酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる第 2 原料ガスと前記酸化化合物ガスを解離もしくは前記酸化化合物ガスによる酸素ガスの解離促進できる放電励起光を発することのできる第 3 原料ガスとを電極における放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に所定の流量  $Q$  供給し前記放電領域部に放電電力  $W$  を注入してオゾンガスを発生させるにあたり、前記第 1 原料ガスである酸素ガスと前記第 2 原料ガスと前記放電によって i) 酸化化合物ガスを得るとともに、前記放電による前記第 3 原料ガスのガス原子もしくは分子の励起による ii) 所定の光波長を発する励起光を



生起し、iii) 前記酸化化合物ガスと前記励起光との化学反応、もしくは光触媒反応で、酸素原子(O原子)が生成および増殖され、iv) 前記原料酸素ガス(O<sub>2</sub>分子)との結合作用で、前記i)、ii)、iii) およびiv) の放電およびガスの化学反応作用の循環(サイクル)、もしくは光触媒反応で略10 g/m<sup>3</sup> (4667 p p m) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたことを特徴とするオゾン発生方法。

【請求項25】 前記酸化化合物ガスを解離できる放電励起光を発することのできる第3原料ガスを約500 p p m以上添加させ、略10 g/m<sup>3</sup> (4667 p p m) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたことを特徴とする請求項24に記載のオゾン発生方法。

【請求項26】 前記酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる第2原料ガスを二酸化窒素(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>またはNO<sub>2</sub>)もしくは一酸化窒素(NO)とし、前記二酸化窒素(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>またはNO<sub>2</sub>)もしくは一酸化窒素(NO)を約数p p m以上添加させ、略10 g/m<sup>3</sup> (4667 p p m) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたことを特徴とする請求項23ないし請求項25に記載のオゾン発生方法。

【請求項27】 前記原料ガスに前記請求項25に記載の第2原料ガスを約数p p m以上添加させる手段として、前記第3原料ガスに請求項26記載の第2原料ガスを100 p p m以上の添加させた補助原料ガスとし、前記第1原料ガス(酸素ガス)に前記補助ガスを数%以上添加させる手段によって略10 g/m<sup>3</sup> (4667 p p m) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたことを特徴とする請求項26に記載のオゾン発生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、オゾン発生装置およびオゾン発生方法、特に、複数の高圧電極および低圧電極を有し、この間に交流電圧を印加することで放電を生じさせオゾンガスを生成するオゾン発生装置およびオゾン発生方法に関するものである。

【0002】

## 【従来の技術】

従来技術においては、次のように各種技術が展開されている。

従来のオゾン発生器は、純度 99.995% 以上の酸素ボンベから所定流量を供給する第 1 原料供給系および純度 99.99% 以上の第 2 の原料ガス（窒素またはヘリウム、アルゴンまたは二酸化炭素）を所定流量供給する第 2 原料供給系から供給された原料ガスを供給され、電極間に高電圧の交流電圧を印加されて、電極間に誘電体を介した無声放電（誘電体バリヤ放電）を発生させ、原料ガスをオゾンガスに変換させている（例えば、特許文献 1 参照）。

## 【0003】

半導体製造装置の絶縁膜形成装置においては、層間絶縁膜を形成する処理装置内はスリット状のガス吹き出し構成にしたガス噴出ヘッド、ウェハーを装着した状態でヒータによりウェハーを加熱する加熱部からなり、ガス供給系はテトラエトキシシランガス（TEOS ガス）を発生させるバブラーとオゾンを供給するオゾン発生器からなる（例えば、特許文献 2 参照）。

この特許文献 2 では、前記半導体製造装置の絶縁膜形成装置のオゾンガスと TEOS ガスとの反応処理の観点からオゾン装置の原料ガスである酸素ガスと窒素ガスとの混合割合を 1 : 0.0002 から 0.0033 に設定することを示している。

また、特許文献 2 の第 2 図で窒素ガスの添加量とオゾン発生装置で得られるオゾン濃度の特性を示しており、反応処理の観点から十分なオゾン濃度（約  $100 \text{ g/m}^3$ ）以上が得られたための窒素添加量として、混合割合を 1 : 0.0002 が設定されている。発生器からの反応毒である窒素酸化物の発生量を低く抑えたために、混合割合を 1 : 0.0033 を設定し、この範囲を良好な絶縁膜形成が行える領域としている。

## 【0004】

また、オゾン発生装置において、 $\text{TiO}_2$  膜を誘電体の放電面に形成したものがある（例えば、特許文献 3 参照）。

この特許文献 3 の図には、この装置で原料ガスを供給し、オゾンガスを生成すると、 $\text{TiO}_2$  の光触媒作用でオゾン濃度の経時的オゾン濃度低下が防止できる

とされることが示されている。

【0005】

さらに、最大オゾン濃度  $180 \text{ g/m}^3$  が得られるオゾン装置において、経時的オゾン濃度低下を抑制するために、窒素添加量を  $0.01\% \sim 0.5\%$  にすることが提案されている（例えば、特許文献4参照）。

【0006】

【特許文献1】

特公平6-21010号公報（第1-4頁、第1図）

【特許文献2】

特許第2641956公報（第1-4頁、第2-3図）

【特許文献3】

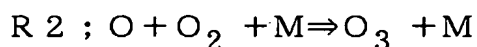
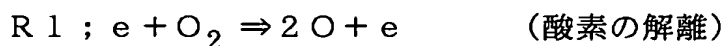
特開平11-21110号公報

【特許文献4】

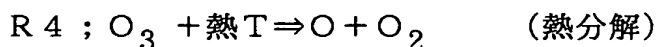
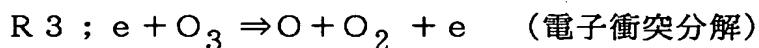
特許第2587860号公報

【0007】

従来技術において、無声放電によってオゾンガスを生成するメカニズムは下記の反応式で生成されると言われている。



（酸素原子と酸素物資による三体衝突にとるオゾン生成）



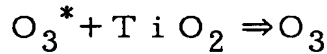
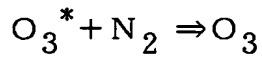
オゾンガスの生成はR1の酸素分子から酸素原子に解離し、R2の酸素原子と酸素物資による三体衝突によるオゾン生成。

生成したオゾンの分解はR3の電子衝突分解、R4の熱分解、R5の不純物によるオゾンの分解等が考えられる。

発生器から取り出せるオゾンガスは前記のR1～R5の反応式のバランス状態でオゾンガスが得られる。つまり、下記の式でオゾンガスが取り出せる。

$$\text{取り出せるオゾン} = (R1 * R2) - (R3 + R4 + R5 + \dots)$$

また、先行技術では前記高純度酸素の場合、前記のオゾン生成機構で生成したオゾンは運転していると、経時的にオゾン濃度が低下するため、原料ガスに窒素ガスを添加もしくは放電電極面に光触媒である  $TiO_2$  を塗布することで下記の反応が生じ、経時的にオゾン濃度の低下が防止されるとされている。



【0008】

前記特許文献1に開示された「高純度、高濃度オゾンをほとんど経時変化なく発生させる方法」は純度99.995%以上の酸素ガスを第1原料ガス供給系100から発生器300へ供給し、純度99.99%以上の窒素またはヘリウムまたはアルゴンまたは二酸化炭素のガスを第2原料ガス供給系から供給し、酸素ガスに対する第2原料ガスの添加量を10000ppm～100000ppm混合させて高純度、高濃度オゾンをほとんど経時変化無く発生させる方法として示されている。

この特許文献ではオゾン濃度の経時低下現象については原因不明であるが、発生装置で一旦オゾンガスが生成されたものが高純度酸素では経時的低下現象が見られ、その経時的低下を抑制する手段として高純度酸素に窒素ガス等を添加することが有効であることが示されている。試験結果から得られた結果から特許請求範囲を定められたものである。

【0009】

前記特許文献2では、半導体製造装置のオゾンを利用する観点から略120g/m<sup>3</sup> (56000ppm) 程度のオゾン濃度を安定に得られ、かつオゾン装置からオゾンガスとともに反応毒（つまりオゾン反応処理で悪影響を及ぼす物質）である窒素酸化物を抑制する手段として高純度酸素に添加する窒素量を規定することが提案され、限定特許として成立している。

前記特許文献2に開示された「オゾン発生装置およびオゾン発生方法および半導体製造装置」は純度99.95%以上の酸素ガスを第1原料ガス供給系100から発生器300へ供給し、窒素ガスを第2原料ガス供給系から供給し、酸素ガ

スに対する第2原料ガスの添加量を200ppm～3300ppm混合させることにより、オゾン濃度 $80\text{ g/m}^3$  (37333ppm)以上(第2図)を得られるようにしたものである。

この特許文献2で示された第2図によれば、窒素添加量が100ppm以下の酸素原料ガスであれば、オゾン濃度が $20\text{ g/m}^3$  (9333ppm)しか得られず、窒素添加率3300ppm時のオゾン濃度 $120\text{ g/m}^3$  (56000ppm)に対して1/6以下のオゾン濃度しか得られないことが示されている。高純度、高濃度オゾンをほとんど経時変化無く発生させる方法として示されている。

また、明細書には窒素ガスの代わりにアルゴンガスを高純度酸素に加えたが、アルゴン混合率に依存せず $20\text{ g/m}^3$  (9333ppm)程度のオゾン濃度しか得られず、アルゴンガスによるオゾン濃度を高められる効果がないことが示されている。半導体製造装置におけるオゾンガスを利用するユーザ側の要求仕様に基づいた窒素添加範囲が請求項として示されている。

#### 【0010】

前記特許文献3に開示された「オゾン発生装置用放電セル」は高純度酸素ガスの添加の代わりに発生器内の誘電体の放電面に金属元素比率を10wt%以上のチタン酸化物をコーティングして、高純度、高濃度オゾンをほとんど経時変化無く発生させる方法として示されている。

高純度酸素に窒素ガスを添加してオゾンを安定に発生させる場合は、無声放電で、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )がオゾンガスの副生物も生成され、この窒素酸化物と微量の水分で硝酸成分が生成され、そのため、オゾンガス出口のステンレス鋼配管の内面を劣化あるいは侵食させ、オゾンガスに金属不純物が析出する原因があり、それを解決する手段として、発生器内の誘電体の放電面に金属元素比率を10wt%以上のチタン酸化物をコーティングの有効性を指摘されている。

#### 【0011】

誘電体にチタン酸化物をコーティングしてオゾン濃度の経時的な低下が抑制される原因としては、「放電セル内で発生した直後のオゾンは電子励起された状態にある。ここに触媒ガス(窒素ガス等)が存在すると、オゾン分子の励起エネルギー

ギーが触媒に吸収され、原子構造を変えずにオゾン分子が励起状態から基底状態に戻る。触媒ガスが存在しないと、励起したオゾン分子が基底状態に戻る過程で原子構造が変わり、オゾンが酸素に戻る。つまり、反応式 ( $\text{O}_3^* + \text{N}_2 \Rightarrow \text{O}_3$ ) で濃度低下を抑制している。これが経時的なオゾン濃度低下の理由であるが、誘電体が酸化チタンを含んでいると、その酸化チタンが放電に伴う光触媒作用によりオゾン分子の励起エネルギーを吸収し、触媒ガスが存在する場合と同様に、原子構造を変えることなくオゾン分子が基底状態に戻る」と説明されている。つまり、反応式 ( $\text{O}_3^* + \text{TiO}_2 \Rightarrow \text{O}_3$ ) で濃度低下を抑制している。従来の特許文献 1 および特許文献 3 においてはいずれもオゾン濃度が略  $120 \text{ g/m}^3$  程度のオゾン濃度で発生したオゾンを分解させないために、窒素もしくは  $\text{TiO}_2$  光触媒を使用し、安定なオゾンを得るための請求範囲になっている。

前記のような説明がなされているが、特許文献 3 に開示された図 4 の時間経過に対するオゾン濃度の低下特性で酸化チタン被覆のない電極でのオゾン濃度の低下は最初、 $120 \text{ g/m}^3$  ( $56000 \text{ ppm}$ ) のオゾンが出ていて、7 時間後にオゾン濃度が  $20 \text{ g/m}^3$  ( $9333 \text{ ppm}$ ) 程度に下がっており、また、特許文献 3 に開示された第 5 図の時間経過に対するオゾン濃度の低下特性も高純度酸素の場合、オゾン濃度の低下は最初、約  $140 \text{ g/m}^3$  ( $65333 \text{ ppm}$ ) のオゾンが出ていて 0.7 時間後にオゾン濃度が約  $50 \text{ g/m}^3$  ( $23333 \text{ ppm}$ ) 程度に下がっている。

前記のメカニズムでオゾン濃度が低下するのであれば、酸化チタン被覆のない電極もしくは高純度酸素の場合の濃度低下は時間単位の遅い濃度低下ではなくもっと早い低下であると思われる。そのため、特許によって違ったデータが得られており、現象の傾向も違うという奇妙な問題点があった。

#### 【0012】

これらの特許文献 1 および特許文献 3 においては、高純度、高濃度オゾンをほとんど経時変化なく発生させる方法として「純度 99.995% 以上の酸素ガスの第 1 原料ガスに純度 99.99% 以上の窒素またはヘリウムまたはアルゴンまたは二酸化炭素のガスを  $10000 \text{ ppm} \sim 100000 \text{ ppm}$  を混合させる」方法と「高純度酸素ガスの添加の代わりに発生器内の誘電体の放電面にチタン酸

化物をコーティング」方法が示されている。

【 0 0 1 3 】

前記特許文献 1 においては、「純度 99.95% 以上の酸素ガスを第 1 原料ガスに窒素ガスを 200 ppm ~ 3300 ppm 混合させる」方法が提示されており、窒素ガスの代わりの第 2 原料ガスとして高純度のアルゴンガスを試験したがオゾン濃度を高められる効果がないことが示されている。

金属不純物の低減方法としてのオゾンガスの原料ガスの規定を行なった特許である。この特許は本質的にオゾン装置外でのオゾン分解に関する特許であり、特許文献 2 と同様の特許と判断される。

【 0 0 1 4 】

【発明が解決しようとする課題】

特許文献 1 は、装置で発生したオゾンの分解を抑制する手段として窒素ガス等のガスおよび  $TiO_2$  を添加して経時的オゾン濃度を抑制する特許である。

また、特許文献 2 は、半導体製造装置でのオゾン利用の観点からのオゾン装置の原料ガスの規定する特許である。

さらに、特許文献 1 ~ 3 では、オゾン濃度が比較的低い濃度略  $120 g/m^3$  でのオゾン濃度を安定に得るためのものになっている。

さらに、特許文献 4 では、略  $180 g/m^3$  以下でのオゾン濃度を安定に得るためのものになっている。

なお、それぞれの先行技術においては、特許内容的に下記のような異なった事象が明記されている。

- ・特許文献 3 では、高純度酸素の純度は純度 99.995% 以上であるが、特許文献 2 のものでは純度 99.95% 以上と異なっている。

- ・特許文献 1 では、窒素ガス添加以外のガスとしてヘリウムまたはアルゴンまたは二酸化炭素のガスも効果があると提示されているが、特許文献 2 のものでは、高純度のアルゴンガスでは効果が無いことが示されている。

- ・特許文献 1 では、第 2 原料ガスの添加量を 10000 ppm ~ 100000 ppm としているが、特許文献 2 のものでは、200 ppm ~ 3300 ppm と異なっている。

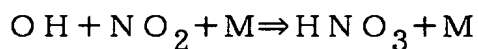
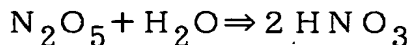
・特許文献1では、高純度酸素では1時間程度の運転で濃度低下しているのに対して、特許文献3のものでは、7時間程度の運転後の濃度低下と異なっている。

#### 【0015】

以上のように、装置で発生したオゾンを経時的に窒素ガス等を添加することでオゾン濃度の経時的低下を抑制する従来技術は条件によって結果と効果においてバラツキがあり、前記特許文献1～3について実験的に確かめたが、特許文献1と特許文献3については実証出来なく、窒素、二酸化炭素ガス以外の希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等）単独の添加では効果がないことが判明した。

特許文献1および特許文献4においてはいずれもオゾン濃度低下は経時的な低下としているが、一旦低下すると、元のオゾン濃度に戻らないことが記載されている。元のオゾン濃度に戻らないということは経時的な低下とは判断出来なく、窒素の添加の役目は不明であった。

さらに、窒素添加率が略0.15%（1500ppm）以上を添加すると、無声放電によってオゾンガス以外に $N_2O_5$ 、 $N_2O$ の $NO_x$ 副生ガスが多量に生成される。



また、多量の $NO_x$ 副生物が生成されると、 $NO_x$ ガス成分と原料ガス中に含まれる水分との反応により硝酸（ $HNO_3$ ）クラスタ（蒸気）が生成され、酸素、オゾンガスとともに微量の $NO_x$ ガス、硝酸クラスタが混合した状態でオゾン化ガスが取り出せる。この微量の硝酸クラスタ量が所定量数百ppm以上含まれると、オゾンガス出口配管であるステンレス配管の内面を硝酸によって酸化クロム等の錆びが析出され、クリーンオゾンガスに金属不純物が混入し、半導体製造装置用反応ガスとして金属不純物が半導体の製造に悪影響をおよぼすとともに生成した微量の硝酸クラスタが半導体製造装置の「オゾンによるシリコン酸化膜のエッチング処理」や「ウェハー等のオゾン水洗浄」に反応毒として悪影響をもたらす問題点があった。

#### 【0016】



先行技術でのオゾン装置では取出すオゾン濃度が低く、 $200\text{ g/m}^3$  以上の高濃度を取出すために、窒素添加率を増やす方法もしくはガス流量を下げるしかなかった。窒素添加率を増やす方法では上述したように、 $\text{NO}_x$  による副生物ガスが増える問題があった。

また、ガス流量を下げると、オゾン発生量が極端に少なくなり、オゾンを利用する側での生産効率が悪くなるなどの問題があった。

【0017】

さらに、最新の「オゾンによる酸化膜のエッチング装置」や「ウェハー等のオゾン水洗浄」においては $200\text{ g/m}^3$  以上の高濃度のオゾン濃度が必要とされ、オゾン発生量的にはユーザ側の生産上の採算ベースで数十 $\text{ g/h}$  以上のオゾン容量の持つオゾン装置の要求があり、しかも半導体製造装置においては硝酸等の反応毒物質の少ない装置を必要とされている経緯がある。

【0018】

また、オゾンガスの生成効率をアップさせるために、約1%程度の微量 $\text{N}_2$  ガスを添加しているが、発生器内で放電によって $\text{N}_2$  ガスが $\text{NO}_x$ ，硝酸クラスタに変換される。

そのため、放電空間ではガス流速が遅いほど、もしくは放電電力を注入すればするほど、放電空間下流部で窒素添加量が下がり、オゾン生成効率が低下して取出すオゾン濃度が低下するなどの問題点があった。

【0019】

この発明は、上述のような課題を解決するためになされたもので、オゾン発生効率を的確に向上できるオゾン発生装置を提供しようとするものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】

この発明では、酸素ガスと反応して酸化化合物を生成するとともに、放電によって励起しその励起光により前記酸化化合物を解離もしくは前記酸化化合物の光触媒作用による酸素ガスの解離促進作用によってオゾンを生成するオゾン生成ガスを供給するものである。

【0021】

## 【発明の実施の形態】

## 実施の形態 1.

この発明による実施の形態 1 を図 1 ないし図 8 について説明する。図 1 は実施の形態 1 におけるガスシステムの構成を示すブロック図である。図 2 は実施の形態 1 におけるオゾン生成メカニズムを示す模式図である。図 3、4、5、6、7 および図 8 は実施の形態 1 におけるオゾン濃度特性を示す線図である。

## 【0022】

この発明のオゾン発生装置は、 $200\text{ g/m}^3$  以上の高濃度オゾンガスや半導体製造装置や洗浄装置等のクリーンなオゾンガスおよび $\text{NO}_x$ 等の副生物を抑制したオゾンガスもしくはオゾン生成効率のよい装置を必要であるところに有効である。

## 【0023】

図 1 において、純度 99・99% 以上の酸素（第 1 原料ガス）に微量の二酸化窒素 $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $\text{NO}_2$ )（第 2 原料ガス）を混合させたガスを供給する A 種原料供給系 100 は高純度酸素ポンベ 10、窒素または酸化化合物ガス（第 2 原料ガス）ポンベ 12、それぞれの減圧弁 13、14、開閉弁 15、16 で構成され、酸素ガス 17 に対して第 2 原料ガス 18 を 5 ppm 供給した。

純度 99・99% 以上の第 3 原料ガスを所定流量供給する B 種原料供給系 200 は高純度窒素ポンベ 20、減圧弁 21、開閉弁 22 で構成され酸素ガス 17 に対して第 3 原料ガス 25b を 500 ppm 以上供給した。

第 1 原料ガスおよび第 2 原料ガスのガス量を調整する流量調整器 (MFC) 19 および第 3 原料ガス量を調整する流量調整器 (MFC) 23 を介して、原料ガス 25 がオゾン発生器 300 に供給される。

オゾン発生器 300 には電極 301a、301b および誘電体 302 が設けられている。オゾン発生器 300 は A 種原料供給系および B 種原料供給系から原料ガス 25 を供給され、オゾンガス 26 に変換して圧力調整器 (APC) 400 を介し外部に出力するようになっている。

オゾン発生器 300 にオゾンを発生させるためのオゾン電源 500 は、主としてコンバータ部 501、インバータ部 502 およびトランス部 503 で構成され

ており、オゾン発生器300の電極301a, 301b間に高電圧の交流交流電圧を印加させ、電極間に誘電体を介した無声放電（誘電体バリヤ放電）を発生させ、原料ガスをオゾンガスに変換させている。

また、オゾン発生器300は電極を冷却するために、水等による冷却手段を有しているが、ここでは冷却手段は省略して図示している。

#### 【0024】

両面電極を冷却できるタイプで、ギャップ長0.1mm、放電面積約750cm<sup>2</sup>で構成したオゾン発生器300とオゾン電源から放電電力Wを約2000Wまで注入し、オゾン発生器300に注入する原料ガス25として、純度99.9%以上の酸素ガス17に第2原料ガスとして窒素もしくは二酸化窒素NO<sub>2</sub>ガス18を5ppm混入した第1原料ガス25aに、第3原料ガスボンベ20からアルゴン等の希ガス、窒素もしくは二酸化炭素ガス25bを添加させた。前記の条件で窒素添加率に対するオゾン濃度特性を測定した。

前記の発生器の設定条件において装置の許容性能評価基準として、下記の設計基準を定めた。

- ・放電電力2kWで、原料ガス10L/minでオゾン濃度Cが200g/m<sup>3</sup>（93333ppm）以上のオゾンガスが取り出せること。

つまり、前記の条件でのオゾン発生量Y（g/h）は120g/h以上の発生量を得られること。

そのためには、実際に取り出せるオゾン収率X（g/kWh）は下記値以上必要である。

$$X = (120 \text{ g/h}) / (2 \text{ kW}) = 60 \text{ g/kWh}$$

オゾン発生器自身のオゾン収率X0と実際に取り出せるオゾン収率Xとの比を50%とすれば、オゾン発生器自身のオゾン収率X0は120g/kWh以上必要である。

そのためには、オゾン生成効率 $\eta$ （mg/J）は下記のように計算され、

$$\begin{aligned} \eta &= (120 \text{ g/kWh}) / (60 \cdot 60 \text{ S}) / 1000 \\ &= 0.033 \text{ (mg/J)} \end{aligned}$$

0.033mg/J以上のオゾン生成効率 $\eta$ が必要である。

この値を1つの装置の許容基準として、オゾン発生装置および原料ガスの選定基準にする。

#### 【0025】

二酸化窒素 $\text{NO}_2$  ガス18を混入しない場合において、オゾン生成効率 $\eta$ が0.033~0.035 mg/J以上の条件は図28に示したように窒素添加率 $\gamma$ は約1.5%以上必要であった。

それに対し、図3のように、高純度酸素に第3原料ガスとしてアルゴン等の希ガスを添加し、かつ、窒素を略10 ppm~500 ppm添加すれば、窒素添加率 $\gamma$ に対するオゾン生成効率がアップし、窒素ガスのみを添加した場合のオゾン濃度特性に対して同等もしくはそれ以上のオゾン濃度が取り出せることが分かった。

また、第2原料ガスの窒素ガスの代りに二酸化窒素を添加し、かつ、アルゴンガスを500 ppm以上添加すれば、オゾン生成効率 $\eta$ がアップして200 g/m<sup>3</sup>以上の高濃度オゾンが得られることが分かった。

その結果として、放電によって副生物としての $\text{N}_2\text{O}_5$ や $\text{NO}$ の $\text{NO}_x$ 生成量が下げられ $\text{NO}_x$ と水分との結合による硝酸( $\text{HNO}_3$ )クラスタを少なく出来、オゾン出口配管部等のステンレス金属面と硝酸による金属不純物の生成量が下げられる結果となった。

#### 【0026】

原料ガスとして酸素ガスに第2原料ガスとして、二酸化窒素を5 ppm添加し、第3原料ガスとしてアルゴンガスを1%添加した場合のオゾン濃度特性を図4に示す。

図4は単位流量当りに注入する放電電力 $W/Q$ に対するオゾン濃度特性を示し、特性4000Aは $\text{NO}_2$  : 5 ppm、アルゴンガス : 1%を添加した場合の特性を示す。また破線の特性4000Bは窒素添加率1%の場合の特性を示す。特性4000Aは窒素の代りに最初から酸化化合物ガスを混入し、窒素ガスの代りにアルゴンガスを1%程度添加すれば、オゾン生成効率 $\eta$ である接線が大きくなり、オゾン濃度特性が改善できる。しかし、最終オゾン濃度はガス種によらず、300 g/m<sup>3</sup>で飽和する結果になった。

また、最終オゾン濃度をより高めるにはオゾン装置の電極温度を20度から10℃、5℃と下げれば、 $350\text{ g/m}^3$ と $400\text{ g/m}^3$ まで高濃度のオゾンが取出せる。

図において、A点は窒素添加量1%の場合の $200\text{ g/m}^3$ のオゾンを得られるW/Q値は175以上必要であり、B点は $\text{NO}_2 : 5\text{ ppm}$ 、 $\text{Ar} : 1\%$ の場合の $200\text{ g/m}^3$ のオゾンを得られるW/Q値は120以上が必要となる。

つまり、ガス流量一定では、 $\text{NO}_2 : 5\text{ ppm}$ 、 $\text{Ar} : 1\%$ の場合は $\text{N}_2 : 1\%$ の場合に比べ、放電電力が0.69倍(=  $120/175$ )になり、電源の出力電圧、電流および電力が小さくなり、オゾン装置や電源がコンパクトになり、オゾン効率もアップする。

#### 【0027】

図5、6は、原料ガスとして、酸素ガスに二酸化窒素を添加した場合と窒素ガスを添加した場合とのオゾン濃度特性を示す。図において、単位流量当りに注入する放電電力W/Qに対するそれぞれのオゾン濃度特性を示し、二酸化窒素を添加した場合は酸素ガスに対する二酸化窒素を278 ppm (特性5001A)、9.2 ppm (特性5001B) および6.4 ppm (特性5001C) 添加した場合の特性を示す。また破線の特性5002A、特性5002B、特性5002Cは窒素をそれぞれ10000 ppm、1000 ppm および100 ppm 添加した場合の特性を示す。図6は図5の特性のオゾン濃度特性の拡大した図を示す。図から二酸化窒素を数ppm添加すれば、窒素ガス1% (10000 ppm) を添加した場合と同等の性能が得られ、かつ、オゾン濃度は $200\text{ g/m}^3$ 以上確保できることが判明した。

本試験の図5、6の結果から二酸化窒素を微量添加するだけで、窒素添加した場合の最大オゾン濃度特性と同等の性能が得られることから、オゾンの生成は窒素ガスよりも二酸化窒素が強く起因していることが発見できた。

また、二酸化窒素数ppmの添加でオゾン濃度 $200\text{ g/m}^3$  (140000PPM) のオゾンを生成できることから、二酸化窒素のオゾン生成倍率は数十万倍 [= (140000 ppm オゾン) / (1 ppm 二酸化窒素)] という非常に大きな倍率でオゾンが生成できることから二酸化窒素はオゾン生成に対して触媒作用で生成されて

いることが発見できた。

【 0 0 2 8 】

また、窒素添加の場合と二酸化窒素の場合のオゾン生成特性を比較すると、窒素ガスのオゾン生成能力に比べ、二酸化窒素は約 1 0 0 0 0 倍の能力がある。

図 6 において、窒素添加率 1 % ( 1 0 0 0 0 PPM ) 添加した場合のオゾン濃度特性 ( 5 0 0 2 A ) と二酸化窒素を 2 7 8 p p m、9 . 2 p p m および 6 . 4 p p m 添加した場合のオゾン濃度特性 ( 5 0 0 1 A )、( 5 0 0 1 B ) ( 5 0 0 1 C ) を比較すると、窒素添加の特性 5 0 0 2 A は放電電力が低くなるにしたがって、二酸化窒素 6 . 4 P P M の特性 ( 5 0 0 1 C ) に漸近している。

これらの測定事実から、窒素ガスのオゾン生成能力は窒素自身ではなく、無声放電によって窒素ガスが解離し、二酸化窒素が生成されることでオゾンが生成されていることが判明できる。

そのため、図 8 は放電電力 2 . 1 k W の条件で、オゾン性能特性から逆算して窒素ガスを添加した場合の放電による二酸化窒素の生成量を示す。図 8 から放電電力 2 . 1 k W で 1 5 p p m 程度であることが明確になった。

【 0 0 2 9 】

図 7 は原料ガス流量 5 L / min における二酸化窒素の添加率と生成できるオゾン濃度の特性の関係を測定した図である。

図において、( a ) は窒素添加量をリニア表示した特性図を示し、( b ) は対数表示したものである。

図からオゾン濃度 2 0 0 g / m<sup>3</sup> 以上のオゾン濃度を得るには二酸化窒素が 0 . 7 p p m 以上あれば、十分であることが分った。

またオゾン濃度 1 0 g / m<sup>3</sup> ( 4667 p p m ) 以上の濃度オゾンを得るには二酸化窒素は 1 0 0 p p b 以上あれば十分であることが分った。

ここでは、窒素ガスの添加の代わりに二酸化窒素を添加した場合の特性を示したが、一酸化窒素ガスを添加しても、放電によって一酸化窒素は上記原料ガスである酸素と結合力が強く、一酸化窒素は二酸化窒素に転換されるため、ほとんど、二酸化窒素の添加量と同等の添加量でオゾンが生成できる。

【 0 0 3 0 】

これらの実施の形態と原料ガスの放電による化学反応過程と物質の放電による励起光の波長と励起光の光化学反応等を調べた結果、新規なオゾン生成機構でオゾンが生成できることが分かった。

二酸化窒素等の酸化化合物ガスは励起光によって酸素原子と一酸化窒素等の亜酸化物に解離し、解離した前記亜酸化物を一連の化学反応で前記酸化化合物ガスに再生する循環反応サイクルによる熱触媒化学反応機能と前記酸化化合物ガスが励起光を吸収することで、前記酸化化合物ガス自身が酸素ガスを解離促進させる光触媒反応機能を有している。

この発明である酸化化合物ガスによる熱触媒化学反応機能と光触媒反応機能におけるオゾン生成メカニズムについて、酸化化合物ガスの一例である二酸化窒素を例にして図2の模式図を基にしてオゾン生成動作、作用について説明する。

最初に酸素分子は図29のように、紫外光245nm以下の波長で連続スペクトルの光吸収スペクトル（紫外線波長130～200nm）をもっており、酸素分子が紫外光245nm以下のエキシマ光を吸収することで酸素原子に解離し、この解離した酸素原子と酸素分子と第三物質との三体衝突（反応式R2）でオゾンが生成されることは紫外線を出すエキシマランプ等で知られている。しかし、オゾン発生器のような、酸素ガスを主体にした1気圧以上の高気圧中の無声放電では紫外光245nm以下のエキシマ光の発光は全くない。そのため、無声放電光による酸素原子の解離およびオゾン生成の反応過程は考えられない。

図2において、無声放電中でのオゾン生成に関連する反応のみを列記している。

#### 【0031】

最初に前記酸化化合物ガスによる熱触媒化学反応機能の動作と作用について説明する。反応303は酸素分子と窒素分子との放電中で衝突して二酸化窒素等の生成反応を示す。

反応304は第3原料ガスが放電で励起ガス $\text{Ar}^*$ になる反応を示す。励起した第3原料ガスは励起光 $h\nu$ を発し、基底原子に戻る。

反応305は反応303で生成した酸化化合物分子が反応304から出て来る励起光で解離し、オゾン原子と亜酸化化合物に分解される反応を示す。

また解離した亜酸化化合物（一酸化窒素 $\text{NO}$ ）は原料ガス中に含まれる水分から生成した $\text{OH}_2$ ラジカル等と反応して、即座に二酸化窒素 $\text{NO}_2$ に戻り、次の酸素原子解離に寄与する。つまり、微量の水分は二酸化窒素の触媒作用をし、二酸化窒素 $\text{NO}_2$ は酸素原子を解離するための熱触媒化学反応作用として働きをする。

#### 【 0 0 3 2 】

次に、前記酸化化合物ガスによる光触媒反応機能の動作と作用について説明する。

二酸化窒素等の酸化化合物ガスのエネルギー準位バンドは価電子帯と伝導帯との間（禁止帯）のバンドギャップエネルギーが数 $\text{eV}$ 程度あり、バンドギャップエネルギー相当の光を吸収すると、酸化化合物ガス自身が光励起され、価電子帯は電子が抜け正孔（ホール）状態（励起状態）となる。この励起状態となった酸化化合物ガスに酸素分子が着くと、励起状態から基底状態に戻る際に酸素ガスを解離できる光相当（紫外線 $130\text{nm} \sim 200\text{nm}$ ）のエネルギー授受が行われ、酸素ガスが解離され、酸素原子が生成される。基底状態に戻った酸化化合物ガスは放電の光で再度励起され、酸素ガスを解離させる作用をする。このような、酸化化合物ガスと励起光による光触媒作用で酸素原子が増殖され働きをする。

#### 【 0 0 3 3 】

酸素原子によるオゾン生成は反応 3 0 6、反応 3 0 5 で生成した酸素原子と酸素分子と第三物体との三体衝突でエネルギー授受を行ないオゾン分子を生成する反応を示す。

#### 【 0 0 3 4 】

次に、前記酸化化合物ガスによる熱触媒化学反応機能と光触媒反応機能による酸素原子の生成促進作用を阻害および生成したオゾンの分解する動作と作用について説明する。その他の放電反応としては、二酸化窒素（酸化化合物）、窒素ガスは酸素ガスおよび生成したオゾン分子との結合反応で $\text{N}_2\text{O}_5$ ガスや窒素ガスとオゾン原子による $\text{N}_2\text{O}$ ガス等の $\text{NOX}$ ガスが生成する反応も存在する。さらに、反応 3 0 7 ではガス中の微量の酸素による $\text{OH}$ ラジカル分子と二酸化窒素と第三物体との三体衝突でエネルギー授受を行ない硝酸クラスタを生成する反応を示す。



。このオゾン化酸素 2 6 には上述した反応で $\text{NO}_x$ ガスや硝酸クラスタ（蒸気）ガスも含まれる。この $\text{NO}_x$ 量、硝酸クラスタ量が増えると、酸素ガスを解離作用をする前記二酸化窒素（酸化化合物）、窒素ガス量が減り、オゾン生成する効率を下げる作用をする。二酸化窒素以外の $\text{NO}_x$ 量は放電電力の増大およびオゾン濃度が高濃度になるほど急激に増大することになり、単位流量当りに注入する放電電力 $W/Q$ に対するオゾン濃度特性は飽和特性を示す原因となる。したがって、窒素ガスを添加した場合、放電電力をアップさせると、放電によって二酸化窒素の生成量よりも前記 $\text{N}_2\text{O}_5$ ガス、 $\text{N}_2\text{O}$ ガス等の $\text{NO}_x$ ガス量や硝酸クラスタ量が増える原因になるため、オゾン濃度特性が低いオゾン濃度で飽和する傾向になる。そのため、原料ガスに窒素ガスを添加するよりもオゾンを生成する主要因である二酸化窒素ガスを酸素ガスに添加した方が、高濃度のオゾンが得られる結果となる。

また、生成したオゾンは放電電力が高くなるほど、放電電力密度が大きくなり、放電中のガス温度が高くなり、また生成したオゾンの濃度が高くなるほど、オゾンの熱分解反応の大きくなり、単位流量当りに注入する放電電力 $W/Q$ に対するオゾン濃度特性は飽和特性を示す原因となる。

#### 【 0 0 3 5 】

前記の酸化化合物ガスと励起光による酸素ガスの解離反応、酸化化合物ガスの触媒反応、酸化化合物ガスの他の酸化化合物ガスへの変換によるオゾン生成ロス、オゾンの熱分解反応および酸素原子と酸素ガスとの三体衝突反応によるオゾン生成等の一連の放電中の反応によってオゾン化酸素 2 6 として取出せる。

#### 【 0 0 3 6 】

前記のオゾン生成メカニズムから高純度酸素のみであれば、無声放電によるオゾン生成はほとんど行えないため、高純度酸素（第 1 原料ガス）に励起光と酸化化合物ガスによる熱触媒化学反応もしくは光触媒反応による酸素の乖離を促進させることを目的で窒素ガスもしくは二酸化窒素 $\text{NO}_2$ ガスを第 2 原料ガスとして微量加え、さらに希ガス等の第 3 原料ガス微量加え、原料ガスとした。第 2 原料ガスとしての窒素ガスは放電によって酸素ガスとの反応 3 0 3 で二酸化窒素が生成される。

生成された二酸化窒素は酸素分子に比べ、長波長の紫外光で酸素原子に解離できる連続の吸収スペクトルを有しており、その紫外光の波長は 3 0 0 n m から 4 0 0 n m 程度で、反応 3 0 5 のように酸素分子を解離できる紫外光より波長が長いところに吸収スペクトル帯を有している。そのため、第 3 原料ガスである希ガス A r を微量添加すると、無声放電によってアルゴンの波長 3 0 0 n m 付近の励起光を発する。

この励起光と二酸化窒素との反応によって酸素原子と一酸化窒素 N O に解離され、酸素原子と酸素分子と第三物質との三体衝突（反応式 R 2）でオゾンが生成される。

また、この解離した一酸化窒素 N O は、原料ガス中に含まれる水分から生成した  $\text{OH}_2$  ラジカルと反応して、即座に二酸化窒素  $\text{NO}_2$  に戻り、次の酸素原子解離に寄与する。

つまり、微量の水分は二酸化窒素の触媒作用をし、二酸化窒素  $\text{NO}_2$  は酸素原子を解離するための熱触媒化学反応作用として働き、オゾン  $\text{O}_3$  を生成するのに寄与している。また、二酸化窒素は前記紫外線光を吸収することで、酸素ガスを解離させる光触媒反応で酸素原子が増殖され、オゾンを効率よく生成させるのに寄与している。

#### 【 0 0 3 7 】

前記のオゾン生成機構によってオゾンが生成されており、窒素ガスは 2 酸化窒素を生成する第 2 原料ガスの役目と無声放電によって 3 0 0 n m の励起光を発する第 3 原料ガスの役目と 2 つの機能を有している。例えば、3 1 0, 3 1 6, 3 3 7, 3 5 8 n m 等の紫外光の波長をもっている。

そのため、窒素ガスが無くなれば、図 3 のように、2 酸化窒素を生成する反応 3 0 3 が少なくなり、また酸化化合物もしくは酸素化合物ガスの光触媒による酸素ガスから酸素原子を解離反応も少なくなり、2 つの反応 3 0 3 と反応 3 0 5 が極端に少なくなって酸素原子が生成されなく、オゾン生成に至らなくなる。

#### 【 0 0 3 8 】

窒素ガスの添加を減らし、その代わりにアルゴンやキセノン等の 3 0 0 n m 付近の波長の励起光を有したガスを添加すれば、窒素による反応 3 0 4 の補完をアル

ゴン等の希ガスが行ない酸素原子が生成される。その生成された酸素原子によって反応 3 0 6 でオゾン分子が生成される。

しかし、窒素ガスの添加量が 0 になると、酸化化合物を生成する反応 3 0 3 自身が無くなり、3 0 0 n m の励起光が十分あっても酸素原子が生成出来なく、オゾン分子も生成出来ない。

#### 【 0 0 3 9 】

図 1 の装置で第 2 原料ガスボンベ 1 2、第 3 原料ガスボンベ 2 0 からの第 2、第 3 原料ガスの添加量をオゾン濃度またはユーザ側の要求に応じて制御することも可能で、あまりオゾンガスのクリーンなオゾンを要求しないプロセスでは、第 2 原料ガス量を増やし、より高濃度のオゾンを出すようにし、また、C V D 等の酸化膜を形成するためのオゾンガスの場合等のクリーンなオゾンを要求される場合は第 2 原料ガスを減らし、第 3 原料ガスである希ガスの量を増やし、出来るだけ高濃度のオゾンが取出せるモードに制御するようにする。

#### 【 0 0 4 0 】

この発明による実施の形態 1 によれば、第 1 の電極 3 0 1 a と、前記第 1 の電極 3 0 1 a に対向し放電領域を形成する第 2 の電極 3 0 1 b とを設けるとともに、前記第 1 の電極 3 0 1 a と前記第 2 の電極 3 0 1 b との間に電源から交流電圧を印加し、第 1 原料ガスとしての酸素ガスを供給する高純度酸素ボンベ 1 0 からなる第 1 原料ガス供給手段と酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる第 2 原料ガスを供給する窒素または酸化化合物ガスボンベ 1 2 からなる第 2 原料ガス供給手段と前記酸化化合物ガスを解離もしくは前記酸化化合物ガスによる酸素ガスを解離促進できる放電励起光を発することのできる第 3 原料ガスを供給する希ガス等ガスボンベ 2 0 からなる第 3 原料ガス供給手段とを有し前記第 1 ないし第 3 原料ガス供給手段による原料ガスを前記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に所定の流量 Q を供給し前記放電領域部に放電電力 W を注入してオゾンガスを発生させるものにおいて、前記第 1 原料ガスである酸素ガスと前記第 2 原料ガスと前記放電によって、 i) 酸化化合物ガスを得るとともに、前記放電による前記第 3 原料ガスのガス原子もしくは分子の励起による、 ii) 所定の光波長を発する励起光を生起し、 iii) 前記酸化化合物ガスと前記励起光との化学

反応、もしくはvi) 酸化化合物ガスの光触媒作用で、酸素原子(O原子)が生成され、iv) 前記原料酸素ガス( $O_2$  分子)との結合作用で、前記 i) , ii) , i ii) およびiv) の放電およびガスの化学反応作用の循環サイクル、もしくは酸化化合物ガス自身の光触媒反応で略  $10\text{ g/m}^3$  (4 6 6 7 p p m) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたので、前記放電およびガスの化学反応作用の循環サイクルにより、オゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

## 【0041】

また、この発明による実施の形態1によれば、前項の構成において、前記酸化化合物ガスを解離、もしくは前記酸化化合物ガスの光触媒反応で酸素ガス自身を解離できる放電励起光を発することのできるヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素、一酸化窒素、二酸化窒素もしくは二酸化炭素ガスなどの少なくとも一種からなる第3原料ガスを約  $500\text{ p p m}$  以上添加させ、略  $10\text{ g/m}^3$  (4 6 6 7 p p m) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたので、オゾン生成効率を的確に向上でき、所要濃度のオゾンが得られるオゾン発生装置を提供することができる。

## 【0042】

さらに、この発明による実施の形態1によれば、前2項のいずれかの構成において、前記第1原料ガス、第2原料ガスおよび第3原料ガスとして、それぞれ99.99%以上の高純度ガスを混合するようにしたので、オゾン生成効率を一層的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

## 【0043】

さらに、この発明による実施の形態1によれば、前3項のいずれかの構成において、前記酸素ガスを含む原料ガスを  $2\text{ L/min}$  以上供給することにより、 $200\text{ g/m}^3$  以上であって、オゾン発生量  $24\text{ g/h}$  以上の高濃度オゾンを取り出せるようにしたので、オゾン生成効率を的確に向上できるとともに、高濃度オゾンが確実に得られるオゾン発生装置を得ることができる。

## 【0044】

また、この発明による実施の形態によれば、前4, 5項のいずれかの校正にお

いて、前記一酸化窒素もしくは二酸化窒素等の酸化化合物ガスを第2原料ガスとして直接前記酸素ガスに添加するkとにより、放電による窒素ガス等からの酸化化合物ガスの生成の必要がなくなり、より少量の第2原料ガスで所定濃度のオゾンが得られるオゾン発生装置を提供することができる。

## 【0045】

さらに、この発明による実施の形態1によれば、前6項のいずれかの構成において、前記原料ガスを二酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}_4$ )もしくは一酸化窒素( $\text{NO}$ )、窒素( $\text{N}_2$ )、炭酸ガス( $\text{CO}_2$ )もしくは一酸化炭素( $\text{CO}$ )のいずれかを少なくとも含んだガスとしたので、オゾン生成効率を一層的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

## 【0046】

さらに、この発明による実施の形態1によれば、前7項のいずれかの構成において、前記第3原料ガスをヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガスとしたので、オゾン生成効率を一層的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

## 【0047】

さらに、この発明による実施の形態1によれば、前8項のいずれかの構成において、オゾン濃度または発生量を変える手段として、前記酸素ガスに対する希ガス(ヘリウム、ネオン、アルゴンガス、キセノン等)または窒素もしくは炭酸ガスの何れかのガス添加率を変えることができる流量調整器(MFC)23からなる可変手段を設けたので、オゾン生成効率を一層的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

## 【0048】

さらに、この発明による実施の形態1によれば、第1原料ガスとしての酸素ガスと酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる第2原料ガスと前記酸化化合物ガスを解離、もしくは酸化化合物ガスの光触媒による酸素ガスを解離促進できる放電励起光を発することのできる第3原料ガスとを電極における放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に所定の流量Qで供給し前記放電領域部に放電電力Wを注入してオゾンガスを発生させるにあたり、前記第1原料ガスで

ある酸素ガスと前記第 2 原料ガスと前記放電によって、 i) 酸化化合物ガスを得るとともに、前記放電による前記第 3 原料ガスのガス原子もしくは分子の励起による、 ii) 所定の光波長を発する励起光を生起し、 iii) 前記酸化化合物ガスと前記励起光との化学反応、もしくは vi) 前記酸化化合物ガスの光触媒反応で、酸素原子 (O 原子) が生成および増殖され、 iv) 前記原料酸素ガス (O<sub>2</sub> 分子) との結合作用で、前記 i) , ii) , iii) および iv) の放電およびガスの化学反応作用の循環サイクルもしくは酸化化合物ガスの光触媒反応で略 1 0 g / m<sup>3</sup> ( 4 6 6 7 p p m ) 以上の濃度オゾンを生成するようにしたので、放電およびガスの化学反応作用の循環サイクルもしくは酸化化合物ガスの光触媒反応により、オゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生方法を得ることができる。

## 【 0 0 4 9 】

さらに、この発明による実施の形態 1 によれば、前項の方法内容において、前記酸化化合物ガスを解離、もしくは酸化化合物ガスの光触媒による酸素ガスを解離促進できる放電励起光を発することのできる希ガス (ヘリウム, ネオン, アルゴンガス, キセノン等) または窒素もしくは炭酸ガスの少なくとも一種からなる第 3 原料ガスを約 5 0 0 p p m 以上添加させ、略 1 0 g / m<sup>3</sup> ( 4 6 6 7 p p m ) 以上の濃度オゾンが生成するようにしたので、オゾン生成効率を一層的確に向上できるオゾン発生方法を得ることができる。

## 【 0 0 5 0 】

## 実施の形態 2.

この発明による実施の形態 2 を図 9 について説明する。図 9 は実施の形態 2 における構成を示すブロック図である。

この実施の形態 2 において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成内容および方法内容については、先に説明した実施の形態 1 における構成および方法と同様の構成内容および方法内容を具備し、同様の作用を奏するものである。図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

但し、実施の形態 1 においては 3 種類の原料ガスを混合させていたが、原料ガスポンベは酸素ポンベ 1 0 と窒素もしくは二酸化窒素ポンベの 2 本で構成出来、装置のコスト, 運転操作で有利になる。

## 【 0 0 5 1 】

図 9 において、高純度酸素ガスボンベ 1 0 から供給される純度 9 9 . 9 9 % 以上の酸素（第 1 原料ガス）に、ボンベ 1 2 から微量の窒素（1 5 0 0 p p m 以下）もしくは二酸化窒素  $N_2O_4$  ( $NO_2$ )（0 . 7 p p m ~ 1 0 p p m 程度）を添加し、これらのガスを原料ガス 2 5 としてオゾン発生装置 3 0 0 に供給させるものである。

他の構成は、実施の形態 1 における図 1 と同等の構成となっている。

## 【 0 0 5 2 】

この実施の形態 2 では、酸素ガスボンベ 1 0 の酸素ガスに微量の窒素もしくは二酸化窒素  $N_2O_4$  ( $NO_2$ ) のボンベ 1 2 の 1 種類のガスを添加するが、窒素もしくは二酸化窒素  $N_2O$  ガス自身は無声放電によって、窒素原子にもなり、酸化化合物ガスにもなるものであって、しかも、このガスでは放電励起光としての 3 0 0 n m の紫外線を発することもでき、また、酸素ガスとの反応等で酸化化合物ガスも生成できる。

そのため、1 種類のガス添加のみで第 2 原料ガスの役目と第 3 原料ガスの役目も兼ね備え、オゾンガスを有効に生成できる効果がある。特に、二酸化窒素を直接酸素ガスに添加した方がオゾン生成効率が高くなり、結果として、 $NO_x$  副生物の生成量が極端に少なくできる効果がある。また、酸素ガスに 1 種のガスのみの添加であるため、設備が容易にできるメリットがある。

## 【 0 0 5 3 】

この発明による実施の形態 2 によれば、放電により酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生装置において、前記酸素ガスと酸化化合物の存在のもとで放電によって励起しその励起光により前記酸化化合物を解離、もしくは前記酸化化合物ガスの光触媒による酸素ガスの解離促進させてオゾンを生成する原料ガスを供給する原料ガス供給手段を設け、前記酸素ガスと酸化化合物の存在のもとで放電によって励起しその励起光により前記酸化化合物を解離してオゾンを生成する原料ガスとして、酸素原子を生成可能な酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガス自身を放電によって生成できる窒素酸化化合物ガスもしくは窒素からなる単一のガス種を 1 5 0 0 p p m 以下の添加量で用いるようにしたので、添

加ガス種を単純化しオゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

#### 【 0 0 5 4 】

また、この発明による実施の形態 2 によれば、前項の構成において、オゾン濃度または発生量を変える手段として、酸素ガスに対する窒素ガスの添加率を変えることができる流量調整器 (MFC) 23 からなる可変手段を設けたので、オゾン生成効率を一層的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

#### 【 0 0 5 5 】

実施の形態 3.

この発明による実施の形態 3 を図 10 について説明する。図 10 は実施の形態 3 における構成を示すブロック図である。

この実施の形態 3 において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成内容および方法内容については、先に説明した実施の形態 1 における構成および方法と同様の構成内容および方法内容を具備し、同様の作用を奏するものである。図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

#### 【 0 0 5 6 】

図 10 において、純度 99.99% 以上の酸素 (第 1 原料ガス) に微量の窒素もしくは二酸化窒素  $N_2O_4$  ( $NO_2$ ) (第 2 原料ガス) を混合させた第 1, 第 2 原料混合ガスを、第 1, 第 2 原料混合ガス専用ガスボンベ 101 から供給するとともに、アルゴン等の希ガスをボンベ 20 から供給させるようにしたものである。

他の構成は、実施の形態 1 における図 1 と同等の構成となっている。

#### 【 0 0 5 7 】

実施の形態 3 で第 2 原料ガスとして窒素を添和する例を示したが、窒素の代わりに二酸化窒素  $NO_2$  もしくは一酸化窒素  $NO$  を混合させても、放電空間部で反応式 R7, R8 の反応によって二酸化窒素が生成され、オゾン生成効率  $\eta$  がアップすることは実験から確かめられた。

#### 【 0 0 5 8 】

この発明による実施の形態 3 によれば、実施の形態 1 または実施の形態 2 にお



ける構成において、前記オゾンを生成するための専用原料ガスボンベとして、第 1 原料ガスとしての酸素ガスに、前記第 2 原料ガスとしての酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる微量の窒素もしくは二酸化窒素  $N_2O_4$  ( $NO_2$ ) からなるガスを含ませた専用原料ガスボンベ 1 0 1 を構成したので、簡潔な原料供給構成により、オゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

## 【 0 0 5 9 】

実施の形態 4 .

この発明による実施の形態 4 を図 1 1 について説明する。図 1 1 は実施の形態 4 における構成を示すブロック図である。

この実施の形態 4 において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成内容および方法内容については、先に説明した実施の形態 1 における構成および方法と同様の構成内容および方法内容を具備し、同様の作用を奏するものである。図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

## 【 0 0 6 0 】

図 1 1 において、純度 9 9 . 9 9 % 以上の酸素 (第 1 原料ガス) ボンベ 1 0 2 と微量の一酸化窒素もしくは二酸化窒素  $N_2O_4$  ( $NO_2$ ) (第 2 原料ガス) と希ガス (ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等) を混合させた補助ガスボンベ 2 0 0 0 から二酸化窒素ガス等の酸化化合物ガスを混合させたガスを供給させるようにしたものである。

他の構成は、実施の形態 1 における図 1 と同等の構成となっている。

## 【 0 0 6 1 】

実施の形態 4 で第 2 原料ガスとして窒素を添和する例を示したが、二酸化窒素の代わりに一酸化窒素  $NO$  を混合させても、放電空間部で一酸化窒素  $NO$  から非常に早く反応式 R 7, R 8 の化学反応し、二酸化窒素が生成されるため、二酸化窒素を添加した場合と同様のオゾン生成効率  $\eta$  が得られることが実験から確かめられた。

## 【 0 0 6 2 】

この発明による実施の形態 4 によれば、実施の形態 1 または実施の形態 2 にお

ける構成において、二酸化窒素と発生器で生成できるオゾン濃度性能との関連性については図 7 で示したように、二酸化窒素  $\text{NO}_2$  の添加量は 0.7 ppm から 10 ppm の極微量を添加するだけで十分な性能が得られる。

しかし、実施の形態 1、2 のように単独の二酸化窒素ポンペをうることは安全性やポンペの精製面から非常に困難である。

また、実施の形態 3 のように酸素ポンペに二酸化窒素を添加した専用ポンペにすると、二酸化窒素量が非常に微量のため、所定量の二酸化窒素を添加した酸素ポンペにすると非常に高価なポンペを供給することになる。また、オゾンを生成するためのメイン原料ガス（酸素）に二酸化窒素を添加することは供給する酸素がす量に比例して二酸化窒素を添加した酸素ガスを消費することになり、非常に原料ガスのコストアップになることが分かった。

実施の形態 4 においては上記の実施例 1、2、3 の問題点を解消するためになされたものである。

つまり、オゾン発生装置に供給する二酸化窒素を 5 ppm 程度添加した原料ガスをうる手段として下記のようにした。

・第 3 原料ガスである希ガスに二酸化窒素の添加が容易な数十 ppm ～数千 ppm 添加した補助ポンペ 2000 とし、図 1 に示した実施例 4 のように第 1 原料ガスである酸素ポンペ 102 からの酸素ガスに補助ガスポンペ 2000 からの二酸化窒素等の酸化化合物ガスを添加した希ガスを 0.1% ～数% 程度の範囲で混合供給する手段にすることで第 2 原料ガスである二酸化窒素等の酸化化合物ガスを ppm オーダで酸素ガスに混合でき、また第 3 原料ガスも数 100 ppm ～数万 ppm 程度添加した酸素ガス 25 をオゾン発生器に供給できる。

#### 【0063】

上記のように希ガスに酸化化合物ガスを添加した補助原料ガスポンペ 2000 にすることにより、オゾン性能は十分確保出来、かつ比較的安価な補助原料ガスポンペ 2000 を提供できる。

また、メインガスである酸素ガスの消費に対して数% 以下のガス量の消費で済みランニングコストは大幅に下げられる効果がある。

さらに、補助ガスポンペからのガス量を任意に可変することで、酸素原料ガスに

対する酸化化合物ガスの添加量を容易に可変できるため、所定範囲内でオゾン性能を制御できる効果がある。

なお、酸素ガスに窒素を添加した場合には放電によって一旦二酸化窒素が生成されなければならない、生成される二酸化窒素量も無声放電の状態や放電電力によって変動する。そのため、高濃度のオゾン生成量が安定に得られなくなるため、多量の窒素ガスを添加しなければならなかった。それに対してオゾンを生成する主要因である二酸化窒素を原料ガスに添加することにより、窒素ガスの添加よりも安定したオゾンが得られる。

#### 【 0 0 6 4 】

実施の形態 5.

この発明による実施の形態 5 を図 1 2 について説明する。図 1 2 は実施の形態 5 における構成を示すブロック図である。

この実施の形態 5 において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成内容および方法内容については、先に説明した実施の形態 1 における構成および方法と同様の構成内容および方法内容を具備し、同様の作用を奏するものである。図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

#### 【 0 0 6 5 】

図 1 2 において、純度 9 9 . 9 9 % 以上の酸素（第 1 原料ガス）に微量の希ガス（第 3 原料ガス）を混合させた第 1 , 第 3 原料混合ガスを第 1 , 第 3 原料混合ガス専用ガスボンベ 1 0 2 から供給するとともに、窒素ガスをボンベ 1 2 から供給するようにしたものである。

酸素に希ガスを混合させた専用ガスボンベで希ガス添加量を 0 . 5 % 以上にしてもオゾン発生装置に  $\text{NO}_x$  等の副生物ガスを増す悪影響がなく、そのため専用ガスボンベが安価にできる。

他の構成は実施の形態 1 における図 1 と同等の構成となっている。この構成においても、実施の形態 1 におけると同様のオゾン濃度が得られる。

#### 【 0 0 6 6 】

この発明による実施の形態 5 によれば、実施の形態 1 または実施の形態 2 における構成において、前記オゾンを生成するための専用原料ガスボンベとして、第

1 原料ガスとしての酸素ガスに、第 3 原料ガスとしての前記酸化化合物ガスを解離、もしくは前記酸化化合物ガスの光触媒による酸素ガスの解離促進できる放電励起光を発することのできる微量の希ガス等からなるガスを含ませた第 1, 第 3 混合ガスを供給するための第 1, 第 3 混合ガス専用原料ガスボンベ 1 0 1 を構成するとともに、ボンベ 1 2 から第 2 原料ガスとしての二酸化窒素ガスを供給するようにしたので、簡潔な原料供給構成により、オゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

## 【 0 0 6 7 】

実施の形態 6.

この発明による実施の形態 6 を図 1 3 について説明する。図 1 3 は実施の形態 6 における構成を示すブロック図である。

この実施の形態 6 において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成内容および方法内容については、先に説明した実施の形態 1 における構成および方法と同様の構成内容および方法内容を具備し、同様の作用を奏するものである。図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

## 【 0 0 6 8 】

図 1 3 において、純度 9 9 . 9 9 % 以上の酸素 (第 1 原料ガス) に微量の希ガス (第 3 原料ガス) を混合させた第 1, 第 3 原料ガスを第 1, 第 3 原料ガス専用ガスボンベ 1 0 2 から供給するとともに、二酸化炭素  $\text{CO}_2$  もしくは一酸化炭素  $\text{CO}$  ガス (第 2 原料ガス) をボンベ 1 3 から供給させたものである。

$\text{N}_2$  ガスもしくは窒素酸化物ガスを添加しないため、 $\text{NO}_x$  等の副生物の生成が全くないオゾン装置が得られる。

他の構成は、実施の形態 1 における図 1 と同等の構成となっている。

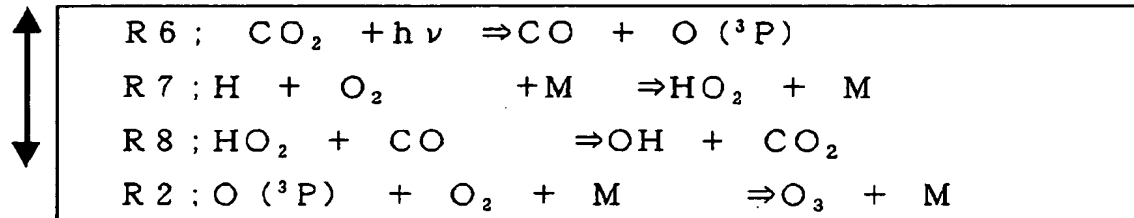
## 【 0 0 6 9 】

実施の形態 4 で第 2 原料ガスとして、二酸化窒素を添加する例を示したが、二酸化窒素の代わりに二酸化炭素  $\text{CO}_2$  もしくは一酸化炭素  $\text{CO}$  を混合させても、 $\text{NO}_2$  の紫外光による酸素原子と同様に下記の反応式において  $\text{CO}_2$  ガスにおいても光による酸素原子解離もしくは前記酸化化合物ガスの光触媒による酸素ガスの解離促進があり、二酸化炭素においても、二酸化窒素よりも生成効率は悪いが

オゾン生成効率  $\eta$  がアップすることは実験から確かめられた。

【0070】

【化1】



【0071】

この発明による実施の形態6によれば、実施の形態1、2、3、4または実施の形態5における構成において、前記オゾンを生成するための専用原料ガスポンプとして、第1原料ガスとしての酸素ガスに、第3原料ガスとしての前記酸化化合物ガスを解離できる放電励起光を発することのできる微量の希ガス等からなるガスを含ませた第1、第3混合ガスを供給するための第1、第3混合ガス専用原料ガスポンプ101を構成するとともに、ポンプ13から第2原料ガスとしての二酸化炭素 $\text{CO}_2$ もしくは一酸化炭素 $\text{CO}$ ガスを供給するようにしたので、簡潔な原料供給構成により、オゾン生成効率を的確に向上でき、しかも、 $\text{NO}_x$ 等の副生物の生成を抑制できるオゾン発生装置を得ることができる。

【0072】

次に、前記酸化化合物ガスによる光触媒反応機能の動作と作用について説明する。

二酸化炭素のエネルギー準位バンドは価電子帯と伝導帯との間（禁止帯）のバンドギャップエネルギーが数eV程度あり、バンドギャップエネルギー相当の光を吸収すると、二酸化炭素ガス自身が光励起され、価電子帯は電子が抜け正孔（ホール）状態（励起状態）となる。この励起状態となった二酸化炭素ガスに酸素分子が着くと、励起状態から基底状態に戻る際に酸素ガスを解離できる光相当（紫外線130nm～200nm）のエネルギー授受が行われ、酸素ガスが解離され、酸素原子が生成される。基底状態に戻った酸化化合物ガスは放電の光で再度励

起され、酸素ガスを解離させる作用をする。このような、二酸化炭素ガスと励起光による光触媒作用で酸素原子が増殖され働きをする。

## 【 0 0 7 3 】

実施の形態 7.

この発明による実施の形態 7 を図 1 4 について説明する。図 1 4 は実施の形態 7 における構成を示すブロック図である。

この実施の形態 7 において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成内容および方法内容については、先に説明した実施の形態 1 における構成および方法と同様の構成内容および方法内容を具備し、同様の作用を奏するものである。図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

## 【 0 0 7 4 】

図 1 4 において、原料ガス 2 は、純度 9 9 . 9 9 % 以上の酸素（第 1 原料ガス）に微量の窒素もしくは二酸化窒素  $N_2O_4$  ( $NO_2$ ) （第 2 原料ガス）とアルゴン等の希ガス（第 3 原料ガス）を混合させた第 1, 第 2, 第 3 原料ガスを供給するための第 1, 第 2, 第 3 原料ガス専用ガスボンベ 1 0 3 から供給される。

他の構成は、実施の形態 1 における図 1 と同等の構成となっている。

## 【 0 0 7 5 】

ヘリウム、アルゴンやキセノンガス等の希ガスもしくは二酸化炭素においても、無声放電によって 3 0 0 から 4 0 0 n m の紫外光を発光することが分っている。そのため、オゾン生成効率  $\eta$  がアップすることは実験から確かめられた。

## 【 0 0 7 6 】

第 2 原料ガスである二酸化窒素を希ガス等のそれぞれの発光する紫外光によって酸素分子を解離、もしくは前記酸化化合物ガスの光触媒による解離することができ、放電空間部で反応式 R 7, R 8 の反応によって二酸化窒素が再生され、オゾン生成される。

## 【 0 0 7 7 】

第 3 原料ガスを窒素ガスの代わりに希ガスもしくは二酸化炭素ガスにすることで、オゾン発生器 3 0 0 への窒素および窒素化合物ガスの添加量を非常に少なくすることが出来、そのため、無声放電によってオゾン以外の窒素副生物である N

$O_x$  の生成量も下げられ、水分と  $NO_x$  による硝酸クラスタも少なくでき、オゾン出口部での硝酸による金属不純物の析出も少なくなる。そのため、よりクリーンなオゾンガスを提供することができる。

## 【 0 0 7 8 】

また、高純度酸素ポンベに専用ポンベとして、第 2 原料ガスと第 3 原料ガスを混合したものにして、高純度酸素ポンベからの原料ガス流量に応じて、第 2 原料ガスと第 3 原料ガスを混合した専用ポンベからのガス流量を調整する原料ガス供給系にしてもよい。

このようにすれば、高純度酸素ポンベは市販のポンベを採用することができ、かつ専用ポンベからの混合ガス量は微量であるため、原料ガスのコストを下げられるメリットが生じる。

## 【 0 0 7 9 】

このようにオゾン発生器の専用ポンベ化することにより、原料ガス供給系の簡素化が図れるとともに原料ガスのコストを下げる効果がある。

また、高純度酸素に第 2 原料ガス、第 3 原料ガスを加えた上に窒素ガスを添加することにより、窒素添加量をオゾン発生器によって可変制御することで、オゾン濃度等のオゾン発生性能をより安定に出来る。

さらに、高純度酸素ガスに第 2 原料ガスを添加した専用ガスポンベに希ガスもしくは二酸化炭素ガスを供給できるようにすることもできる。

## 【 0 0 8 0 】

この発明による実施の形態 7 によれば、実施の形態 1 または実施の形態 2 における構成において、前記オゾンを生成するための専用原料ガスポンベとして、第 1 原料ガスとしての酸素ガスに、第 2 原料ガスとしての酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる微量の窒素もしくは二酸化窒素  $N_2O_4$  ( $NO_2$ ) からなるガス、および、第 3 原料ガスとしての前記酸化化合物ガスを解離、もしくは前記酸化化合物ガスを励起できる放電励起光を発することのできる微量の希ガス等からなるガスを含ませた第 1, 第 2, 第 3 混合ガスを供給するための第 1, 第 2, 第 3 混合ガス専用原料ガスポンベ 103 を構成するようにしたので、簡潔な原料供給構成により、オゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得

ることができる。

【 0 0 8 1 】

実施の形態 8.

この発明による実施の形態 8 を図 1 5 について説明する。図 1 5 は実施の形態 8 における構成を示すブロック図である。

この実施の形態 8 において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成内容および方法内容については、先に説明した実施の形態 1 における構成および方法と同様の構成内容および方法内容を具備し、同様の作用を奏するものである。図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

【 0 0 8 2 】

実施の形態 8 では図 1 5 に示したように、高純度酸素（第 1 原料ガス）にアルゴン A r もしくはヘリウム等の希ガスを第 3 原料ガスとして微量加えた混合ガスを、専用ガスボンベ 1 0 1 から原料ガス 2 5 としてオゾン発生器 3 0 0 に供給するように構成し、オゾン発生器 3 0 0 のセラミックスもしくはガラス等の誘電体 3 0 2 A において、酸化チタン  $TiO_2$  酸化タングステン  $WO_3$  もしくは酸化クロム  $CrO_2$  等の光触媒成分を誘電体 3 0 2 A を構成するセラミックスもしくはガラス等に含有したものである。

【 0 0 8 3 】

オゾン発生器 3 0 0 のセラミックスもしくはガラス等の誘電体 3 0 2 A に酸化チタンもしくは酸化クロム等の光触媒成分を含有すると、A r 等の希ガスによる放電光の紫外光 3 0 0 ~ 4 0 0 n m が酸化チタン  $TiO_2$  等の光触媒面に照射されると、この紫外光は酸化チタン等に吸収され酸化チタン等の光触媒物質は励起状態になる。励起状態になった光触媒面に酸素ガスが吸着すると光触媒物質は励起状態から基底状態状態に戻る際に酸素ガスを解離できる光相当（紫外線 1 3 0 n m ~ 2 0 0 n m）のエネルギー授受が行なわれ酸素ガスが酸素原子に解離される。酸素原子と酸素分子と第三物質との三体衝突（反応式 R 2）でオゾンが生成される。

【 0 0 8 4 】

この実施の形態 8 では、誘電体 3 0 2 A に酸化チタン、酸化タングステン



WO<sub>3</sub>もしくは酸化クロム等の光触媒成分を含有する方式を採用した。

誘電体放電面に酸化チタン、酸化タングステンWO<sub>3</sub>もしくは酸化クロム等の光触媒の膜を形成しても良いが、無声放電によるスパッタリングによつて光触媒膜を劣化させ、運転時間とともにオゾン性能を劣化してしまい、オゾン発生装置の寿命を短くする。

そのため、この実施の形態のように、誘電体302Aに酸化チタンもしくは酸化クロム等の光触媒成分を含有する方式の方が望ましい。

#### 【0085】

この発明による実施の形態8によれば、第1の電極301aと、前記第1の電極301aに対向し放電領域を形成する第2の電極301bと、前記第1の電極301aと第2の電極301bとの間の放電領域に設けられた誘電体302Aとを設けるとともに、前記第1の電極301aと前記第2の電極301bとの間に電源から交流電圧を印加し、第1原料ガスとしての高純度酸素ガスとアルゴン、ヘリウム等の希ガスを生成できる第3原料ガスとを供給する第1、第3原料ガス専用ガスポンプ101からなる第1および第3原料ガス供給手段とを有し前記第1および第3原料ガス供給手段による原料ガス25を前記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に所定の流量Qを供給し前記放電領域部に放電電力Wを注入してオゾンガスを発生させるものにおいて、前記放電領域に設けられる誘電体302Aとしてその成分に光触媒物質を含有させるとともに、前記第1原料ガスである酸素ガスと前記第3原料ガスと前記放電によって、i) 前記誘電体302Aの光触媒物質による、ii) 希ガスの放電光により所定の光波長を発する励起光を生起し、iii) 前記誘電体302Aの光触媒物質と前記励起光との光触媒反応で、酸素ガスから酸素原子(O原子)が生成され略10g/m<sup>3</sup> (4667ppm)以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたので、簡潔なガス供給構成でオゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

#### 【0086】

実施の形態9.

この発明による実施の形態9を図16について説明する。図16は実施の形態

9における構成を示すブロック図である。

この実施の形態9において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成内容および方法内容については、先に説明した実施の形態1における構成および方法と同様の構成内容および方法内容を具備し、同様の作用を奏するものである。図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

#### 【0087】

実施の形態9では、図16に示したように、高純度酸素（第1原料ガス）ポンベ10と希ガスに二酸化窒素等を添加した補助ポンベ2000の組合せによって、第1原料ガスとしての高純度酸素ガスとアルゴン等の希ガスをベースにした二酸化窒素 $\text{NO}_2$ からなる補助原料ガスとを原料ガス25としてオゾン発生器300に供給するように構成し、オゾン発生器300のセラミックスもしくはガラス等の誘電体302Aを酸化チタン $\text{TiO}_2$ もしくは酸化クロム $\text{CrO}_2$ 等の光触媒成分をセラミックスもしくはガラス等に含有したものである。原料ガスとしては、酸素に前記補助原料ガスの添加だけでよく、より原料ガスの専用ポンベもしくは配管系設備のコストが安くできる効果がある。

実施の形態7と同様の効果が得られる。

#### 【0088】

この発明による実施の形態9によれば、第1の電極301aと、前記第1の電極301aに対向し放電領域を形成する第2の電極301bと、前記第1の電極301aと第2の電極301bとの間の放電領域に設けられた誘電体302Aとを設けるとともに、前記第1の電極301aと前記第2の電極301bとの間に電源から交流電圧を印加し、第1原料ガスとしての高純度酸素ガスを供給するガスポンベ10からなる第1原料ガス供給手段とアルゴン等の希ガスをベースにした二酸化窒素 $\text{NO}_2$ ガスからなる酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる第2原料ガス含むガスを供給する補助ガスポンベ2000からなる補助原料ガス供給手段とを有し前記第1および第2、3原料ガス供給手段による原料ガス25を前記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に所定の流量Qを供給し前記放電領域部に放電電力Wを注入してオゾンガスを発生させるものにおいて、前記放電領域に設けられる誘電体302Aとしてその成分に光触媒物質を含

有させるとともに、前記第 1 原料ガスである酸素ガスと前記補助原料ガス内の第 2、3 原料ガスと前記放電によって、 i) 酸化化合物ガスを得るとともに、前記誘電体 3 0 2 A の光触媒物質による、 ii) 補助原料ガス内の希ガスの放電光により所定の光波長を発する励起光を生起し、 iii) 前記酸化化合物ガスと前記誘電体 3 0 2 A の光触媒物質と前記励起光との化学反応および光触媒反応で、二酸化窒素又は酸素ガスから酸素原子 (O 原子) が生成され、略  $10 \text{ g/m}^3$  (4 6 6 7 p p m) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたので、簡潔なガス供給構成でオゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

【 0 0 8 9 】

実施の形態 1 0 .

この発明による実施の形態 1 0 を図 1 7 について説明する。図 1 7 は実施の形態 1 0 における構成を示すブロック図である。

この実施の形態 1 0 において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成内容および方法内容については、先に説明した実施の形態 1 における構成および方法と同様の構成内容および方法内容を具備し、同様の作用を奏するものである。図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

【 0 0 9 0 】

実施の形態 1 0 では図 1 7 に示したように、高純度酸素 (第 1 原料ガス) に窒素  $\text{N}_2$  もしくは二酸化窒素  $\text{NO}_2$  ガスを第 2 原料ガスとして微量加えた混合ガスを専用ガスボンベ 1 0 1 から供給するとともに、ガスボンベ 2 0 からアルゴン等の希ガスを供給し、これらのガスを原料ガス 2 5 としてオゾン発生器 3 0 0 に供給するように構成し、オゾン発生器 3 0 0 のセラミックスもしくはガラス等の誘電体 3 0 2 を酸化チタン  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  もしくは酸化クロム  $\text{CrO}_2$  等の光触媒成分をセラミックスもしくはガラス等に含有したものである。

実施の形態 6 と同様の効果が得られる。

【 0 0 9 1 】

この発明による実施の形態 1 0 によれば、第 1 の電極 3 0 1 a と、前記第 1 の電極 3 0 1 a に対向し放電領域を形成する第 2 の電極 3 0 1 b と、前記第 1 の電

極 3 0 1 a と第 2 の電極 3 0 1 b との間の放電領域に設けられた誘電体 3 0 2 A とを設けるとともに、前記第 1 の電極 3 0 1 a と前記第 2 の電極 3 0 1 b との間に電源から交流電圧を印加し、第 1、2 原料ガスとしての高純度酸素ガスと酸化化合物ガスもしくは窒素  $N_2$  もしくは二酸化窒素  $NO_2$  ガスからなる酸化化合物ガスを供給するガスボンベ 1 0 1 からなる第 1、第 2 原料ガス供給手段とアルゴン等の希ガスをベースにした第 3 原料ガスとを供給する第 3 原料ガスボンベ 2 0 を有し前記第 1 および第 2 原料ガス供給手段ならびにアルゴン等の希ガス供給手段による原料ガス 2 5 を前記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に所定の流量  $Q$  を供給し前記放電領域部に放電電力  $W$  を注入してオゾンガスを発生させるものにおいて、前記放電領域に設けられる誘電体 3 0 2 A としてその成分に光触媒物質を含有させるとともに、前記第 1 原料ガスである酸素ガスと前記第 2 原料ガスと前記放電によって、 i) 酸化化合物ガスを得るとともに、前記誘電体 3 0 2 A の光触媒物質による、 ii) 希ガスの放電光により所定の光波長を発する励起光を生起し、 iii) 前記酸化化合物ガスと前記誘電体 3 0 2 A の光触媒物質と前記励起光との化学反応および光触媒反応で、前記二酸化窒素または酸素ガスから酸素原子 ( $O$  原子) が生成され、略  $10\text{ g/m}^3$  (4 6 6 7 p p m) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたので、簡潔なガス供給構成でオゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

## 【 0 0 9 2 】

実施の形態 1 1 .

この発明による実施の形態 1 1 を図 1 8 について説明する。図 1 8 は実施の形態 1 1 における構成を示すブロック図である。

この実施の形態 1 1 において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成内容および方法内容については、先に説明した実施の形態 1 における構成および方法と同様の構成内容および方法内容を具備し、同様の作用を奏するものである。図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

## 【 0 0 9 3 】

実施の形態 1 1 では、図 1 8 に示したように、高純度酸素 (第 1 原料ガス) ボ

ンベ 1 0 2 と希ガスに二酸化窒素等を添加した補助ポンベ 2 0 0 0 の組合せによって、第 1 原料ガスとしての高純度酸素ガスとアルゴン等の希ガスをベースにした二酸化窒素  $\text{NO}_2$  からなる補助原料ガスとを原料ガス 2 5 としてオゾン発生器 3 0 0 に供給するように構成し、オゾン発生器 3 0 0 のセラミックスもしくはガラス等の誘電体 3 0 2 ともう一方の電極は S U S 製の電極材 3 0 1 b の放電面にタングステン材 3 0 1 c を貼り合わせたものである。このタングステン材 3 0 1 を貼り合わせて電極を構成し酸素ガスを流し、オゾンを発生させると、タングステン材 3 0 1 c の放電面は酸化タングステン膜  $\text{WO}_3$  が形成され、この酸化タングステン膜  $\text{WO}_3$  が光触媒となる。原料ガスとしては、酸素に前記補助原料ガスの添加だけでよく、より原料ガスの専用ポンベもしくは配管系設備のコストが安くできる効果がある。

実施の形態 7 と同様の効果が得られる。

#### 【 0 0 9 4 】

この発明による実施の形態 1 1 によれば、第 1 の電極 3 0 1 a と、前記第 1 の電極 3 0 1 a に対向し放電領域を形成する第 2 の酸化タングステン膜  $\text{WO}_3$  を形成した電極 3 0 1 b と、前記第 1 の電極 3 0 1 a と第 2 の酸化タングステン膜  $\text{WO}_3$  を形成した電極 3 0 1 b との間の放電領域に設けられた誘電体 3 0 2 とを設けるとともに、前記第 1 の電極 3 0 1 a と前記第 2 の電極 3 0 1 b との間に電源から交流電圧を印加し、第 1 原料ガスとしての高純度酸素ガスを供給するガスポンベ 1 0 からなる第 1 原料ガス供給手段とアルゴン等の希ガスをベースにした二酸化窒素  $\text{NO}_2$  ガスからなる酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる第 2 原料ガス含むガスを供給する補助ガスポンベ 2 0 0 0 からなる補助原料ガス供給手段とを有し前記第 1 および第 2、3 原料ガス供給手段による原料ガス 2 5 を前記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に所定の流量  $Q$  を供給し前記放電領域部に放電電力  $W$  を注入してオゾンガスを発生させるものにおいて、前記放電領域に設けられた酸化タングステン膜  $\text{WO}_3$  が光触媒物質となり、前記第 1 原料ガスである酸素ガスと前記補助原料ガス内の第 2、3 原料ガスと前記放電によって、i) 酸化化合物ガスを得るとともに、酸化タングステン  $\text{WO}_3$  の光触媒物質による、ii) 補助原料ガス内の希ガスの放電光により所定の光波長を

発する励起光を生起し、iii) 前記酸化化合物ガスと酸化タングステン膜 $\text{WO}_3$ の光触媒物質と前記励起光との化学反応および光触媒反応で、二酸化窒素又は酸素ガスから酸素原子( $\text{O}$ 原子)が生成され、略 $10\text{ g/m}^3$  (4667 ppm)以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたので、簡潔なガス供給構成でオゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

【0095】

ここで、上述した実施の形態1ないし実施の形態11について、図19ないし図28に基づき、補足説明を行う。

【0096】

この発明による実施の形態は、発生したオゾンガスの経時的濃度低下を抑制する目的ではなく、オゾン装置で高濃度オゾンを得るための新たな方式を見出しそれに基づいた装置を実現させ、取出せるオゾン効率をより高めてコンパクトな発生器およびオゾン発生システムを実現することである。

【0097】

また、前項の目的からの補足的な結果であるが、窒素添加率を数百 ppm以下に抑制し、放電によってオゾンガス以外に $\text{N}_2\text{O}_5$ 等の $\text{NO}_x$ 副生ガスおよび硝酸クラスタ等の副生物の総量を従来の窒素添加率に比べ微量の添加に抑制して、コンパクト(所定の放電面積以下で)、高流量で濃度 $200\text{ g/m}^3$  (9333 ppm)以上の高濃度オゾンガスを $24\text{ g/h}$ 以上のオゾン発生量で得ることができるオゾン発生器を得ることを目的とする。

【0098】

また、前2項の目的を達成できるオゾン装置用の酸素ガスを主体にした原料ガスを専用ボンベ化し、安定化した原料ガスを提供できることを目的とする。

【0099】

この発明による実施の形態に係るオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベは、第1の電極と、前記第1の電極の主面に対向する第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に設けられた誘電体板および放電領域(放電面積 $S$ )を形成するスペーサとを有し、前記第1の電極と前記第2の電極との間に電源

から交流電圧を印加し、原料ガスとして酸素ガスを供給する手段と窒素ガスを供給する手段を有し前記ガスの供給手段によって窒素ガスを含んだ酸素ガスを前記放電領域のギャップ13間に放電を生じさせた空間に所定の流量 $Q$ 供給し前記放電領域部に放電電力 $W$ を注入してオゾンガスを発生させるオゾン発生装置において、前記酸素ガスを供給手段に加え、紫外線光 $295\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ によって酸素原子を解離、もしくは前記酸化化合物ガスの光触媒による酸素ガスの解離させるための二酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}_2$ )ガスを生成できる窒素( $\text{N}_2$ )、酸化化合物ガスである一酸化窒素( $\text{NO}$ )もしくは二酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}_2$ )ガスを数百ppmの範囲で含ませた(第2原料ガス)ものを原料ガスとし、窒素ガスもしくは希ガス(ヘリウム、ネオン、アルゴンガス、キセノン等)もしくは炭酸ガス等の放電によって紫外線光 $295\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の波長を発光するガス(第3原料ガス)を添加することで高純度でかつ、高流量で、 $200\text{ g/m}^3$  ( $93333\text{ ppm}$ )以上の高濃度オゾンガスを得るようにしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスポンベを提供するものである。

また、前記原料ガス以外に発生器の放電空間面に $\text{TiO}_2$ 等の光触媒を含ませた材質にすることにより、放電光の紫外線光 $295\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ が $\text{TiO}_2$ 等の光触媒物質に前記紫外光を吸収させることにより、 $\text{TiO}_2$ 等の光触媒物質を励起させることで酸素ガスと励起した光触媒物質の接触により酸素ガスの解離を促進させ酸素原子を作り、オゾン生成機能を促進させることで、高純度でかつ、高流量で、 $200\text{ g/m}^3$  ( $93333\text{ ppm}$ )以上の高濃度オゾンガスを得るようにしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスポンベを提供するものである。

オゾン発生器内の電極面もしくは誘電体の放電面を光触媒物質で構成し、オゾンを生成する方法においては、電極面もしくは誘電体の放電面を光触媒物質は長時間オゾンを発生すると、光触媒物質の放電面が劣化したり、汚れたりして、経時的な劣化でオゾンの生成能力を低下させることがあり、寿命が短くなる。しかしオゾン発生器内の電極面もしくは誘電体の放電面を光触媒物質で構成し、かつ原料ガス部に酸化化合物ガスを添加すれば、酸化化合物ガス自身によってもオゾンを生成する能力があり、より安定的にオゾンが生成出来、かつ装置の寿命も長

い装置が得られる。

【0100】

図19は原料ガス種に二酸化窒素を添加した場合のオゾン濃度特性とオゾン発生器内の電極面に光触媒である金属酸化物の $TiO_2$ 膜を形成した場合のオゾン濃度特性とを比較した図を示す。

図において、単位流量当りに注入する放電電力 $W/Q$ に対するそれぞれのオゾン濃度特性を示し、特性19000Cは原料ガスの酸素に二酸化窒素 $NO_2$ を10ppm添加した場合の特性、特性19000Dは原料ガスを酸素ガスのみとし、オゾン発生器の放電部の電極面に $TiO_2$ 膜を形成した場合の特性、特性19000Bはオゾン発生器の電極面を $TiO_2$ 膜とし、原料ガスを酸素ガスにアルゴンガスを添加した場合の特性、さらに、特性19000Aはオゾン発生器の電極面を $TiO_2$ 膜とし、原料ガスを酸素ガスに二酸化窒素 $NO_2$ を添加した場合の特性を示す。図から分かるように、オゾン濃度特性は殿条件においても、十分なオゾンを生じることがかのであるが、 $TiO_2$ 電極と酸素ガスの組合せた場合のオゾン濃度特性(19000D)が一番悪い結果となった。これは酸素のみの無声放電では、光触媒である $TiO_2$ 膜を光励起するための300~400nmの紫外光が放電によって発せられる光量が弱いため、十分に $TiO_2$ 膜が光励起されず、光触媒として十分機能をはたしていないためである。

次に原料ガスの酸素に二酸化窒素を添加した場合のオゾン濃度特性(19000C)と $TiO_2$ 電極と酸素ガスにアルゴンガスもしくは二酸化窒素を添加すれば、単位注入電力 $W/Q$ が300以上の条件でオゾン濃度 $300\text{ g/m}^3$ 以上の高濃度まで得られ、最大 $380\text{ g/m}^3$ 程度となる。これは、二酸化窒素もしくはアルゴンガスは無声放電によって300~400nmの紫外光を十分発光出来るため、光触媒である $TiO_2$ や二酸化窒素 $NO_2$ 自身を光励起出来、光励起した $TiO_2$ や二酸化窒素 $NO_2$ によって酸素ガス(酸素分子)を酸素原子に十分解離できるため、結果として高濃度のオゾンが得られる。また、単位注入電力 $W/Q$ が200以下においては、 $TiO_2$ 電極で二酸化窒素を原料ガスに添加しなければ、オゾン濃度特性は低くなる結果となった。つまり原料ガスに二酸化窒素を添加した場合のほうが $TiO_2$ 電極よりもオゾン生成効率が高くなることを意味



している。この原因としては、 $W/Q$ が小さい条件では電極面に放電から発する  $300 \sim 400 \text{ nm}$  の紫外光が有効に当らず、酸素ガスの解離効率が悪いと解釈できる。それに対して、光触媒である二酸化窒素はガス自身であるため、無声放電によって発する  $300 \sim 400 \text{ nm}$  の紫外光は有効に当てられ、電極面の光触媒よりも酸素ガスの解離効率が良くなり、オゾン生成効率も高くなる。

なお、図示していないが、希ガスにアルゴンガスの変りに  $\text{He}$  ガス等の希ガスを添加しても、無声放電で  $300 \sim 400 \text{ nm}$  の紫外光を発することが出来、オゾンを生成を高める役目に寄与することは確かめられている。

さらに、発生器の電極面に  $\text{TiO}_2$  膜を形成したものを示したが、タングステン電極で構成すれば、放電面に酸化タングステン膜  $\text{WO}_3$  が形成され、この酸化タングステン  $\text{WO}_3$  が光触媒作用を持っており、 $\text{TiO}_2$  よりも若干高いオゾン濃度特性を示す。酸化タングステン  $\text{WO}_3$  の光励起するためのバンドギャップのエネルギー値は  $2.8 \text{ eV}$  で  $\text{TiO}_2$  の光励起するためのバンドギャップのエネルギー値 ( $3.2 \text{ eV}$ ) 比べ、小さい。そのため、光励起のための紫外光の波長は  $\text{TiO}_2$  膜の場合は  $300 \sim 400 \text{ nm}$  の紫外光が必要であったが、 $\text{WO}_3$  の場合は  $330 \sim 470 \text{ nm}$  の光で良く、酸素ガス自身の無声放電による放電光で十分光励起が可能で、オゾン生成も有効にできる効果がある。

#### 【0101】

図20は原料ガス中に含まれる窒素または二酸化窒素量に対するオゾン濃度特性を示す。

オゾンを生成可能とする方式として、i) 原料ガスに窒素を添加する方式 (特性20002A)、ii) 原料ガスに二酸化窒素を添加する方式 (特性20000A)、iii) 発生器内の放電部を  $\text{TiO}_2$  等の光触媒を形成する方式 (特性20001A) の3つの方式があり、図において、それぞれの方式に対するオゾン濃度特性を実線 (特性20002A)、(特性20000A)、(特性20001A) で示す。

また、破線は前記3つのオゾンを生成可能とする方式において、さらに原料ガスにアルゴンガスを添加した場合のオゾン濃度特性を破線 (特性20002B)、(特性20000B)、(特性20001B) で示す。

また、図において、原料ガスである酸素ポンベ等の高純度ポンベにおけるおおよそのポンベ自身に含まれる窒素 ( $\text{NO}_x$  量) の許容値を示す。図示したそれぞれの純度のポンベに対して、それ以下の実験データ値は誤差が大きく、あまり評価できない値である。

図 2 0 に示すように、それぞれの方式において窒素もしくは二酸化窒素量が所定値以上添加すれば、アルゴンガスを添加してもオゾン濃度は改善されない。つまり、アルゴンガスは窒素ガスもしくは二酸化窒素が少ない場合にオゾンを生成促進に役立つ、補助的作用をしている。

窒素または二酸化窒素  $\text{NO}_2$  自身は、酸素原子を生成するのに寄与するとともに無声放電によって窒素自身が励起され、300 nm 付近の紫外光を発光させる 2 つの機能を有しており、紫外光を発光するアルゴンガスの役目を窒素自身が有している。

#### 【0102】

さらに、最新の「オゾンによる酸化膜のエッチング装置」や「ウェハー等のオゾン水洗浄」においては  $200 \text{ g/m}^3$  以上の高濃度のオゾン濃度が必要とされ、オゾン発生量的にはユーザ側の生産上の採算ベースで数十  $\text{g/h}$  以上のオゾン容量の持つオゾン装置の要求があり、しかも半導体製造装置においては硝酸等の反応毒物質の少ない装置を必要とされている経緯がある。

図 2 1 にオゾン濃度  $100 \text{ g/m}^3$  における反応度を 1 (基準) にしたオゾン濃度に対するオゾン反応比特性を示す。図 2 1 で示すように、オゾンガスを利用する処理装置では  $200 \text{ g/m}^3$  以上の高濃度を供給すれば、一般的の反応速度が増し処理効率が大幅にアップする。

また、図 2 2 にオゾンガスで純水に浸透させてオゾン水を作る装置でのオゾン濃度とオゾン水の濃度特性例を示す。図 2 2 においてオゾン水製造装置では略  $70 \text{ mg/L}$  以上のオゾン水を得るには  $200 \text{ g/m}^3$  以上の高濃度のオゾンガスが必要である。

#### 【0103】

この発明の実施形態策定に当って、両面電極を冷却できるタイプで、ギャップ長  $0.1 \text{ mm}$ 、放電面積約  $750 \text{ cm}^2$  で構成した図 2 3 で示したオゾン発生器

300とオゾン電源から放電電力Wを約2000Wまで注入し、高純度酸素に窒素添加した場合のオゾン濃度特性を徹底的に実験で調べた。

窒素添加率としては、1) 高純度酸素のみ、2) 高純度酸素の希ガスを添加した場合、3) 窒素添加100ppmした場合、4) 窒素添加300ppmの場合、5) 窒素添加500ppmの場合、6) 窒素添加1000ppm、および、7) 窒素添加10000ppmの場合のオゾン濃度特性を測定した。

その結果の1例を図24、図25、図26に示す。

また、図19に窒素添加率1% (10000ppm) の場合、0.05% (500ppm) の場合の単位体積ガス量に対する注入電力 $W/Q$  - オゾン濃度 $C$ 特性を示す。 $W$  (W) は放電注入電力で、 $Q$  (L/min) は原料ガス流量を示す。これらの特性の低濃度 (オゾン損失が無視できる領域) での接線を破線で示す。

この破線の傾きは原理的にオゾン生成効率 $\eta$ を示し、電気エネルギー1Jを注入した場合のオゾン発生重量を示す。つまり、オゾン生成効率 $\eta$ の単位は (mg/J) である。

#### 【0104】

窒素添加率 $\gamma$ とオゾン生成効率 $\eta$ との関係について実験特性を求めた結果、図28のようになり、その近似式は下記のとおりになった。

$$\text{近似式 } \eta = 0.004310 \text{ g} (\gamma) + 0.033 \text{ [mg/J]}$$

となる。

この結果から窒素添加率 $\gamma$ が0%であれば、オゾン生成効率 $\eta$ はほぼ0mg/Jという驚異的な結果が得られた。

#### 【0105】

図24は高純度酸素ガスのみおよびアルゴンガス、キセノンガスを添加した場合の注入電力に対するオゾン濃度特性を示す。

図25で得られた2000Wでのオゾン濃度 $290 \text{ g/m}^3$ に対して図24においてはいずれの原料ガスにおいても、 $10 \text{ g/m}^3$ のオゾン濃度しか得られず、アルゴンガス、キセノンガスの単独の添加においてはオゾン濃度、発生量を高められる効果はほとんどなかった。ここでは一実施例としてアルゴンおよびキセ

ノンガスについて示したがヘリウム、ネオン等の希ガスの添加についても同様の結果となった。

## 【0106】

図25は、窒素添加率を0.01%添加した場合、0.1%および1%添加した場合の放電電力に対するオゾン濃度特性1700A, 1700B, 1700Cを示す。

また、破線1700Dは低電力密度である放電電力密度 $0.25\text{ W/cm}^2$ 条件を示し、破線1700Eは低電力密度である放電電力密度 $3\text{ W/cm}^2$ 条件を示す。

## 【0107】

図26は、窒素添加率1%の場合のオゾン濃度特性を100%とし、窒素添加率0.01%の場合のオゾン濃度特性1800Aを0%とした場合の窒素添加率0.1%の場合のオゾン濃度の低下割合を放電電力密度による違いをグラフ化したものである。

この図から低電力密度 $0.25\text{ W/cm}^2$ においてはオゾン濃度は窒素1%添加の濃度に比べ、約13%程度しか得られず、高電力密度 $3\text{ W/cm}^2$ においてはオゾン濃度は窒素1%添加の濃度に比べ、約86%程度の低下である。

つまり、同一窒素添加量においても、オゾン濃度の低下の原因は高電力密度の場合と低電力密度でのオゾン濃度の低下する原因は異なるという奇妙な結果が得られた。

この結果から放電部での窒素ガスに関する副生物の存在量を高電力密度の場合と低電力密度で比較して見た。そうすると、高電力密度では窒素ガスが非常に少なく、二酸化窒素等の放電による酸化化合物ガスが多いことが分かった。また逆に、低電力密度では放電電力が小さいため、窒素ガスがほとんどで、二酸化窒素等の酸化化合物ガスは少ないことが判明した。

そして、低電力密度においては、1%の窒素に比べて0.1%窒素添加の場合には窒素添加量の割合にほぼ対応したオゾン濃度しか得られない。高電力密度においては、窒素添加量にはあまり依存していない結果となった。

## 【0108】

前記の実験結果から無声放電のオゾン生成に寄与する因子としては、2つの因子因子が存在することがわかった。

つまり、1つは窒素自身の因子によるものと、2つは酸化化合物量による因子が原因していることが発見できた。

前記の窒素自身の因子によるものとして、さらに、放電励起光を調べると、窒素ガスには300nm付近の紫外光を発することが分かった。

また、酸素ガス分子と酸化化合物ガスである二酸化窒素等の光解離を調べると、二酸化窒素は300nmの紫外線で解離出来、熱触媒化学反応によって酸素原子が生成出来るが、酸素分子は130～245nm程度の真空紫外光でないと酸素分子の解離は出来ないことが分かった。

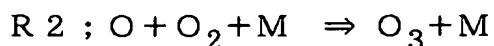
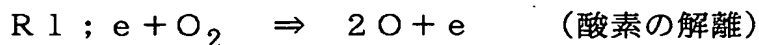
さらに、二酸化窒素等の酸化化合物ガスは分子内の価電子帯から伝導体へのエネルギーバンドが金属のエネルギーバンドよりも大きく、このエネルギーバンドに300nm程度の紫外線の光を当てると、二酸化窒素は光吸収を起こし、二酸化窒素自身が励起し、その励起した二酸化窒素が基底状態に戻る際、雰囲気中に酸素ガス(O<sub>2</sub>分子)が存在すると、酸素分子を解離させるための紫外線光に相当する高エネルギーを放出して、酸素分子を解離させる効果(つまり光触媒作用)があることが分かった。

前記の一連の結果から窒素酸化物によるオゾン生成に起因する因子は窒素酸化物ガスの光解離および窒素酸化物の光触媒作用による酸素ガス(O<sub>2</sub>分子)自身の解離促進作用による酸素原子の生成であることが解った。

以下により詳細にオゾン生成に関する検討した結果を示す。

#### 【0109】

前記の高純度酸素のみおよび希ガス等単独の添加においてはオゾン生成効率 $\eta$ が略0mg/Jということは、今までオゾン生成メカニズムが下記の反応式R1, R2で言われていたが、根底から覆る結果となった。



(酸素原子と酸素物資による三体衝突にとるオゾン生成)

#### 【0110】

その結論から、我々は窒素ガスとオゾンの関わりについて詳細に検討し、下記の推測を得た。

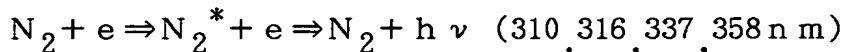
・オゾン発生器部での露点は $-70 \sim -60$ 程度であり、原料ガスに含まれる水分は $3 \text{ ppm} \sim 10 \text{ ppm}$ 以上存在する。

・酸素分子を解離するための吸収光の波長は $130$ から $245 \text{ nm}$ の紫外線の連続スペクトルであり、窒素ガスの励起光は $300 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外光であり、酸素分子を直接的に光解離は出来ない。

・窒素添加率によってオゾンガスを生成するメカニズムは窒素ガスの励起光は $300 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外光以外に考えられない。

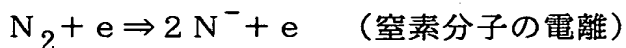
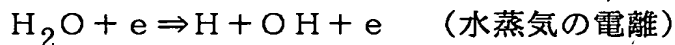
そのため、 $300 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外光でオゾン原子を解離できる窒素化合物を調べた。その結果、下記の(1)放電による紫外光の発光と水蒸気 $\text{H}_2\text{O}$ 、窒素分子の電離メカニズム、(2) $\text{NO}_2$ によるオゾン生成メカニズムであることを確信得た。また、オゾン生成を抑制する(3) $\text{NO}_2$ による硝酸の生成メカニズムと生成したオゾン(4)オゾン分解のメカニズムがあり、この4つのメカニズムがオゾン発生器の無声放電空間で生じ、取り出せるオゾン濃度が決まる。

(1) 放電による紫外光の発光と水蒸気 $\text{H}_2\text{O}$ 、窒素分子の電離メカニズム



$\text{N}_2^*$ ; 窒素の励起

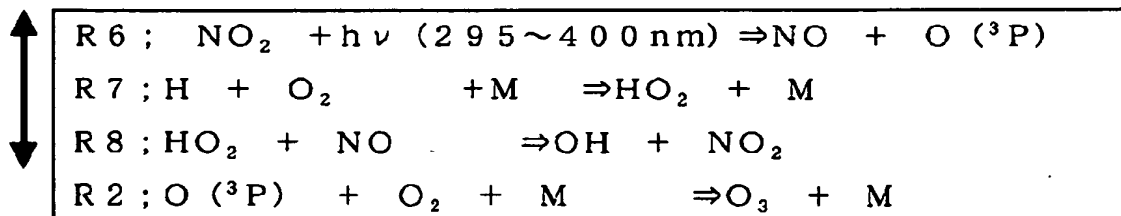
窒素ガスによる紫外光



(2)  $\text{NO}_2$ による熱触媒化学反応によるオゾンの生成メカニズム

【0111】

【化2】



## 【0112】

二酸化窒素 $\text{NO}_2$  と窒素の励起による300nm付近の紫外光で酸素原子 $\text{O}$  ( $^3\text{P}$ ) が出来 (R6の反応)、生成された酸素原子 $\text{O}$  ( $^3\text{P}$ ) が酸素分子 $\text{O}_2$  と三体衝突によりオゾンが生成される (R2の反応)。R6の反応結果で生成した一酸化窒素 $\text{NO}$ はR7反応で生成した $\text{HO}_2$  ラジカルと反応して二酸化窒素 $\text{NO}_2$  が再生される (R8の反応)。

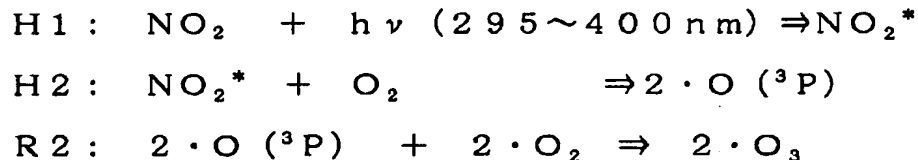
つまり、原料ガスが無声放電空間を通過する時間の間、二酸化窒素 $\text{NO}_2$  は $\text{R6} \rightarrow \text{R7} \rightarrow \text{R8} \rightarrow \text{R6}$ の反応サイクルを繰り返し再生される。

また、無声放電空間を通過する時間に同時に生成された酸素原子 $\text{O}$  ( $^3\text{P}$ ) は酸素分子と三体衝突 (R2) でオゾンガスが生成される。

(3)  $\text{NO}_2$  による光触媒反応によるオゾンの生成メカニズム

## 【0113】

## 【化3】



## 【0114】

二酸化窒素 $\text{NO}_2$  とアルゴン等の放電光や窒素の放電光による300nm付近の紫外光で二酸化窒素 $\text{NO}_2$  が励起状態 $\text{NO}_2^*$ になる。(H1の反応) 励起された $\text{NO}_2^*$ は酸素分子の解離エネルギー相当のエネルギーを酸素分子に与え酸素原子 ( $^3\text{P}$ ) に解離し、二酸化窒素自身は基底状態の $\text{NO}_2$ に戻る。

生成された酸素原子 $\text{O}$  ( $^3\text{P}$ ) が酸素分子 $\text{O}_2$  と三体衝突によりオゾンが生成される (R2の反応)。基底状態の $\text{NO}_2$ は再び前記放電光による300nm付近の紫外光により再度励起状態 $\text{NO}_2^*$ になる。

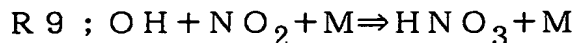
つまり、原料ガスが無声放電空間を通過する時間の間、二酸化窒素 $\text{NO}_2$  は $\text{H1} \rightarrow \text{H2} \rightarrow \text{H1}$ の反応サイクルを繰り返し再生される。

また、無声放電空間を通過する時間に同時に生成された酸素原子 $\text{O}$  ( $^3\text{P}$ ) は

酸素分子と三体衝突 (R 2) でオゾンガスが生成される。

【0115】

(3)  $\text{NO}_2$  による硝酸の生成メカニズム

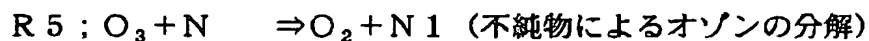
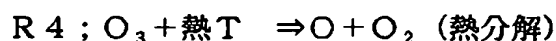
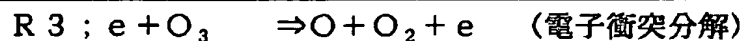


二酸化窒素  $\text{NO}_2$  はオゾンを生成すると同時に硝酸  $\text{HNO}_3$  も同時に生成され (R 9 の反応)、酸素原子の生成を抑制し、オゾンの生成効率  $\eta$  を下げる。

(4) オゾン分解のメカニズム

【0116】

【化4】



【0117】

R 2 の反応で生成したオゾンは、無声放電空間で電子衝突による分解 R 3, 熱分解 (R 4) および水分、 $\text{NO}_x$  等の不純物等によって分解 (R 5) する。

そのため、発生器から取り出せるオゾンは下記のようになり、図 27 のオゾン濃度特性のように、オゾン生成効率  $\eta$  特性 (破線) に比べ、飽和する特性になる。

取り出せるオゾン濃度 = (オゾン生成量) - (オゾン分解量)

$$= (\text{R 2} - \text{R 9}) - (\text{R 3} + \text{R 4} + \text{R 5})$$

R 3 反応は無声放電の注入電力に対してリニアで増加するが、R 9、R 4、R 5 の反応は注入電力の増大によってランプ関数的に増加するため、高濃度のオゾンガスが取り出せなくなる原因になる。

【0118】

取出せるオゾン濃度を高めるために R 3, R 4 を抑制する手段として、発生器内の放電ギャップ長を短ギャップ (0.1 mm 以下) にすること、電極面を冷却することで、取出すオゾン濃度を高めることは既に提案されている。

また、取出せるオゾン濃度を高めるために R 5 を抑制する手段については高純



度の原料ガスで、原料ガスの露点の良い（ $-50^{\circ}\text{C}$ 以下）の原料ガスを使用することはもう既に明らかな事実である。

## 【0119】

しかし、取出せるオゾン濃度を高めるためにオゾン生成量をアップさせる手段については全く考えられなかった。

この理由としてはオゾンが今まで放電の高エネルギーの電子衝突で酸素分子を解離し、オゾン原子とオゾン分子との三体衝突でオゾンが生成されると解釈されていたため、高エネルギー電子量は放電状態が決まれば、ほぼ一定でオゾン生成量が可変できないと思われていた。

また、生成されたオゾンが無声放電によってオゾン分子 $\text{O}_3$ が励起して $\text{O}_3^*$ となり、その励起されたオゾン分子 $\text{O}_3^*$ が電子衝突で酸素分子に戻り、取出せるオゾン濃度の経時的濃度低下が生じるとされていた。

その経時的濃度低下を抑制する手段として窒素ガスが有効であると考えられていた。

しかし、我々の実験からオゾン発生装置を十分にクリーンにし、高純度酸素以外の不純物ガスが無視できるようにした状態で高純度酸素ガスを注入すると、オゾン濃度の低下は経時的な濃度低下ではなく、本質的な純酸素による濃度低下であることを新規に実験から見出した。

## 【0120】

この発明では、新しいオゾン生成メカニズムを解明することにより、より高濃度で高効率のオゾン生成手段を実現することである。

また、新規にオゾン生成量をアップさせる手段（R2の増大、R9の抑制）によって、オゾン生成における副生物である $\text{NO}_x$ や硝酸クラスタ量を抑制する効果とより高濃度が得られるオゾン発生器を提供することである。

## 【0121】

以上のオゾン生成メカニズムから、高純度酸素原料外に二酸化窒素 $\text{NO}_2$ 等の酸素原子を光解離できる物質、酸化化合物ガスの光触媒による酸素ガス（ $\text{O}_2$ 分子）を解離もしくはガスの添加方法について、以上の実施の形態において述べた。また、電極面に $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_2$ や $\text{WO}_3$ 等の光触媒物質を付けることで放電

光の紫外光による光触媒物質を励起することで酸素雰囲気や酸素を光触媒によって乖離し、オゾン生成する方法について述べた。上記の光触媒としては二酸化窒素等の酸化化合物ガスや  $\text{TiO}_2$  物質、 $\text{SiO}_2$  物質、 $\text{WO}_3$  物質、 $\text{CrO}_2$  の実施例を示したが、光触媒物質としては他の金属半導体物質や強誘電体物質も光触媒効果があり、当然本発明の実施例の装置構成や方法において金属半導体物質や強誘電体物質を採用しても効率よい高濃度オゾンが生成できる。

## 【 0 1 2 2 】

この発明による実施の形態においては、次の (1) ~ (15) 項にそれぞれ示す構成を具備する。

(1) 第1の電極と、前記第1の電極の主面に対向する第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に設けられた誘電体板および放電領域（放電面積  $S$ ）を形成するスペーサとを有し、前記第1の電極と前記第2の電極との間に電源から交流電圧を印加し、原料ガスとして酸素ガスを供給する手段と窒素ガスを供給する手段を有し前記ガスの供給手段によって窒素ガスを含んだ酸素ガスを前記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に所定の流量  $Q$  を供給し前記放電領域部に放電電力  $W$  を注入してオゾンガスを発生させるものにおいて、前記第1原料ガスである酸素ガスと前記第2原料ガスと前記放電によって、i) 酸化化合物ガスを常に生成するシステムと前記放電による前記第3原料ガスのガス原子もしくは分子の励起による、ii) 特殊な光波長を発する光（励起光）を有し、iii) 前記酸化化合物ガスと前記励起光との熱触媒化学反応もしくは前記酸化化合物ガスの光触媒作用で、酸素原子（ $\text{O}$  原子）が生成され、iv) 前記原料酸素ガス（ $\text{O}_2$  分子）との結合作用で、前記 i), ii), iii) および iv) の放電およびガスの化学反応作用の循環（サイクル）で略  $10 \text{ g/m}^3$ （ $4667 \text{ ppm}$ ）以上の濃度オゾンが生成出来、取り出せるようにしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

前記 (1) のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、前記オゾン発生装置内に二酸化窒素が少なくとも  $0.001 \text{ ppm}$  ~ 数十  $\text{ppm}$  の範囲内で含んでいることで高濃度のオゾンを効率良く、オゾン生成出来るようにしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発

生メカニズム。

(3) 前記(1)、(2)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、前記酸素ガス(第1原料ガス)を供給手段に酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる第2原料ガスの添加と前記酸化化合物ガスを解離もしくは前記酸化化合物を励起して酸素ガスを解離(光触媒作用)できる放電励起光を発することのできる第3原料ガスを微量(約500ppm以上)添加させ、略 $10\text{ g/m}^3$ (4667ppm)以上の濃度オゾンが生成出来、取り出せるようにしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(4) 前記(1)、(2)、(3)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、前記第1原料ガス、第2原料ガスおよび第3原料ガスをそれぞれ99.99%以上の高純度ガスを混合するようにしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(5) 前記(1)項、(2)項、(3)項、(4)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、第2原料ガス、第3原料ガスとして酸素原子を生成可能な酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガス自身を放電によって生成できるガス種を第1原料ガスである酸素ガスに1ガス種のみ添加できるようにしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(6) 前記(5)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、第2原料ガス、第3原料ガスとして窒素酸化物ガスもしくは窒素としたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(7) 前記(6)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、窒素酸化物ガスもしくは窒素の添加量を1500ppm以下としたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(8) 前記(1)～(7)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベ

およびオゾン発生メカニズムにおいて、前記所定流量 $Q$ を $2\text{ L/min}$ 以上供給し、かつ $200\text{ g/m}^3$ 以上の高濃度オゾンを取り出せるようにしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(9) 前記(1)～(8)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、第2原料ガスを二酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}_4$ )もしくは一酸化窒素( $\text{NO}$ )、窒素( $\text{N}_2$ )、炭酸ガス( $\text{CO}_2$ )もしくは一酸化炭素( $\text{CO}$ )のいずれかを少なくとも含んだガスとしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(10) 前記(1)～(4)項、(8)～(9)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、第3原料ガスをヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガスとしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(11) 前記(1)～4項、(8)～(9)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、第1原料ガスに第2原料ガス、第3原料ガスを含んだ原料ガスにおいて、窒素ガスおよび窒素化合物ガスの添加量を $1500\text{ ppm}$ 以下にしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(12) 前記(1)～(11)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、オゾン濃度または発生量を可変する手段として酸素ガスに対する窒素ガスの添加率を可変できる手段を有したオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(13) 前記(1)～(11)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、オゾン濃度または発生量を可変する手段として前記酸素ガスに対する希ガス(ヘリウム、ネオン、アルゴンガス、キセノン等)もしくは炭酸ガスの何れかのガス添加率を可変できる手段を有したオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(14) 前記(1)～(3)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、前記誘電体の放電面から放電によって前記酸素ガス(第1原料ガス)を供給手段に酸素の光解離波長( $245\text{ nm}$ )よ

り長い酸化化合物もしくは前記酸化化合物を放電によって生成できる第2ガスを微量添加し、前記発生器の電極部の誘電体成分に $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $CrO_2$ 、 $WO_3$ 等の光触媒物質を含有させることにより、前記酸化化合物を解離できる光波長を発光できるようにしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(15) 前記(1)～(14)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、前記オゾンを生成するための専用原料ガスボンベとして酸素ガスに前記第2原料ガスもしくは第3原料を含ませたオゾン専用原料ガスボンベとしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

(16) 前記(1)～(15)項のオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて、前記オゾンを生成するための専用原料ガスボンベとして前記第2原料ガスもしくは第3原料を含ませたオゾン専用原料ガスボンベとしたオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズム。

### 【0123】

この発明による実施の形態によれば、前記(1)～(16)項にそれぞれ示す構成に基づき、次のような効果を奏する。

この発明による実施の形態に係るオゾン発生装置は、第1の電極と、前記第1の電極の主面に対向する第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に設けられた誘電体板および放電領域(放電面積 $S$ )を形成するスペーサとを有し、前記第1の電極と前記第2の電極との間に電源から交流電圧を印加し、原料ガスとして高純度酸素ガスを供給する手段と窒素ガスを供給する手段を有し前記ガスの供給手段によって窒素ガスを含んだ高純度酸素ガスを前記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に所定の流量 $Q$ 供給し前記放電領域部に放電電力 $W$ を注入してオゾンガスを発生させるオゾン発生装置とオゾン専用原料ガスボンベおよびオゾン発生メカニズムにおいて前記第1原料ガスである酸素ガスと前記第2原料ガスと前記放電によって i) 酸化化合物ガスを常に生成するシステムと前記放電による前記第3原料ガスのガス原子もしくは分子の励起による ii) 特殊な

光波長を発する光（励起光）を有し、iii) 前記酸化化合物ガスと前記励起光との熱触媒化学反応もしくは前記酸化化合物の光触媒作用で、酸素原子（O 原子）が生成され、iv) 前記原料酸素ガス（O<sub>2</sub> 分子）との結合作用で、前記 i)、ii)、iii) および iv) の放電およびガスの化学反応作用の循環（サイクル）のオゾン生成機構でオゾン装置およびオゾンシステムにしたので、従来のオゾン装置でのオゾン効率より高いガスの選定が出来、かつ、所定のオゾンを得るのに放電電力、放電電圧、電流が少なくでき、オゾン発生器およびオゾン電源がコンパクトになり、ランニングコストが少なくなる効果がある。

## 【 0 1 2 4 】

また、前記オゾン生成機構に基づいたオゾン装置で、前記酸素ガス（第 1 原料ガス）を供給手段に酸化化合物ガスもしくは酸化化合物ガスを生成できる第 2 原料ガスの添加と前記酸化化合物ガスを解離もしくは前記酸化化合物を光励起して酸素ガスを解離できる放電励起光を発することのできる第 3 原料ガスを微量（約 5 0 0 p p m 以上）添加させ、略 1 0 g / m<sup>3</sup>（4 6 6 7 p p m）以上の濃度オゾンが生成出来、取り出せるようにしたので、オゾン装置のオゾン生成効率がアップ出来、高濃度オゾン、高収率の改良されたオゾン発生装置を実現することができる。

また、原料ガスの窒素添加率を下げる事が出来、オゾン発生装置内で生成されるオゾンガス以外の NO<sub>x</sub> ガスの生成量も下げられ、オゾンガス取出し配管と硝酸による金属不純物の析出も抑制でき、クリーンなオゾンガスが取り出せる効果がある。

さらに、前記オゾンを生成するための専用原料ガスボンベとして酸素ガスに前記第 2 原料ガスもしくは第 3 原料を含ませたもの、前記第 2 原料ガス、第 3 原料を含ませたものとし、オゾン発生装置の原料ガスを供給したので、特殊な成分を含んだ混合ガスも容易安く作ることが出来、ガス供給系の簡素化およびオゾンの発生性能の安定化が図れる。

## 【 0 1 2 5 】

## 【発明の効果】

この発明によれば、オゾン発生効率を的確に向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明による実施の形態 1 における構成を示すガス系統図である。

【図 2】 この発明による実施の形態 1 におけるオゾン生成メカニズムを示した模式図である。

【図 3】 この発明による実施の形態 1 におけるオゾン濃度特性を示す線図である。

【図 4】 この発明による実施の形態 1 におけるオゾン濃度特性を示す線図である。

【図 5】 この発明による実施の形態 1 におけるオゾン濃度特性を示す線図である。

【図 6】 この発明による実施の形態 1 におけるオゾン濃度特性を示す線図で図 5 の拡大特性図である。

【図 7】 この発明による実施の形態 1 における二酸化窒素の添加率と生成されたオゾン濃度との関係を示す線図である。

【図 8】 この発明による実施の形態 1 における窒素ガスを添加した場合の放電による二酸化窒素の生成割合を示す線図である。

【図 9】 この発明による実施の形態 2 における構成を示すガス系統図である。

【図 1 0】 この発明による実施の形態 3 における構成を示すガス系統図である。

【図 1 1】 この発明による実施の形態 4 における構成を示すガス系統図である。

【図 1 2】 この発明による実施の形態 5 における構成を示すガス系統図である。

【図 1 3】 この発明による実施の形態 6 における構成を示すガス系統図である。

【図 1 4】 この発明による実施の形態 7 における構成を示すガス系統図である。

【図 1 5】 この発明による実施の形態 8 における構成を示すガス系統図である。

【図 1 6】 この発明による実施の形態 9 における構成を示すガス系統図である。

【図 1 7】 この発明による実施の形態 1 0 における構成を示すガス系統図である。

【図 1 8】 この発明による実施の形態 1 1 における構成を示すガス系統図である。

【図 1 9】 この発明による一連のオゾン発生装置において原料ガスに二酸化窒素のみを添加、発生器内の電極面に  $TiO_2$  膜とアルゴンガス添加した場合、および発生器内の電極面に  $TiO_2$  膜を形成したものにアルゴンガスと二酸化窒素を添加した場合のオゾン濃度特性を示す。

【図 2 0】 この発明による一連のオゾン発生装置において、二酸化窒素もしくは窒素量に対するオゾン濃度特性を示す。

【図 2 1】 この発明のためのオゾン利用面からの要求指針となるオゾン濃度に対するオゾン反応特性を示す線図である。

【図 2 2】 この発明のためのオゾン利用面からの要求指針となる洗浄でのオゾン濃度に対するオゾン水特性の補足一実施形態を示す線図である。

【図 2 3】 この発明における技術を補足するためのオゾン発生装置の構成の補足一実施形態を示す構成図である。

【図 2 4】 この発明のための高純度酸素ガスおよび高純度酸素に希ガス等の第 3 原料ガスを添加した場合のオゾン濃度特性の補足一実施形態を示す線図である。

【図 2 5】 この発明のための高純度酸素ガスに窒素ガスを添加した場合の一連のオゾン濃度特性の補足一実施形態を示す線図である。

【図 2 6】 この発明のための窒素添加率 0. 1 % の放電電力密度とオゾン濃度の低下割合を示す線図である。

【図 2 7】 この発明のための高純度酸素ガスに窒素ガスを 1 % および 0. 0 5 % 添加した場合の  $W/Q$  に対するオゾン濃度特性の補足一実施形態を示す線



図である。

【図 2 8】 この発明のための窒素添加率  $\gamma$  に対するオゾン生成効率  $\eta$  (mg / J) の特性の補足一実施形態を示す線図である。

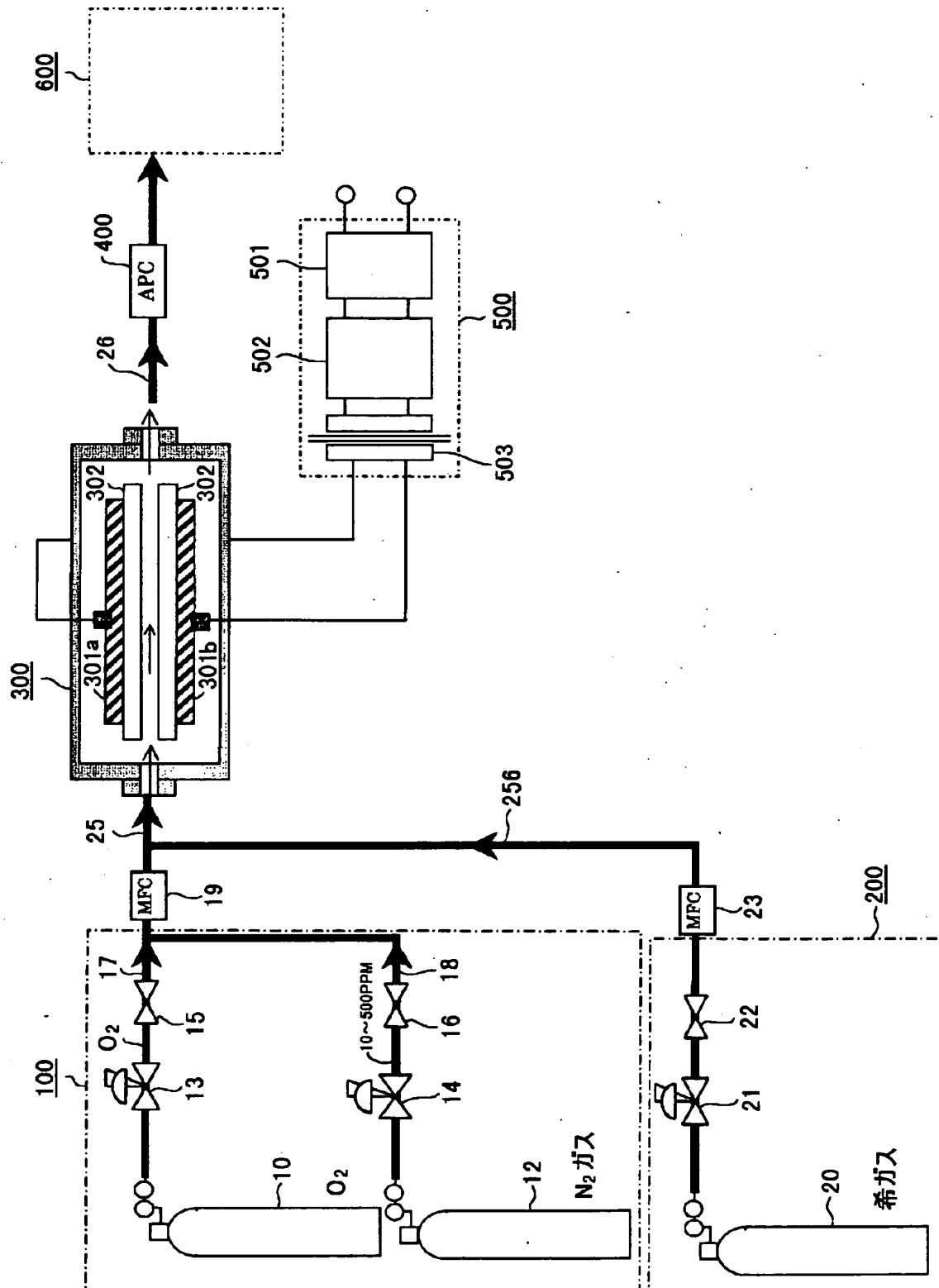
【図 2 9】 酸素原料ガスの放電光等による酸素ガスが解離を可能とする、光波長と酸素分子のエネルギー吸収係数を示す図である。

【符号の説明】

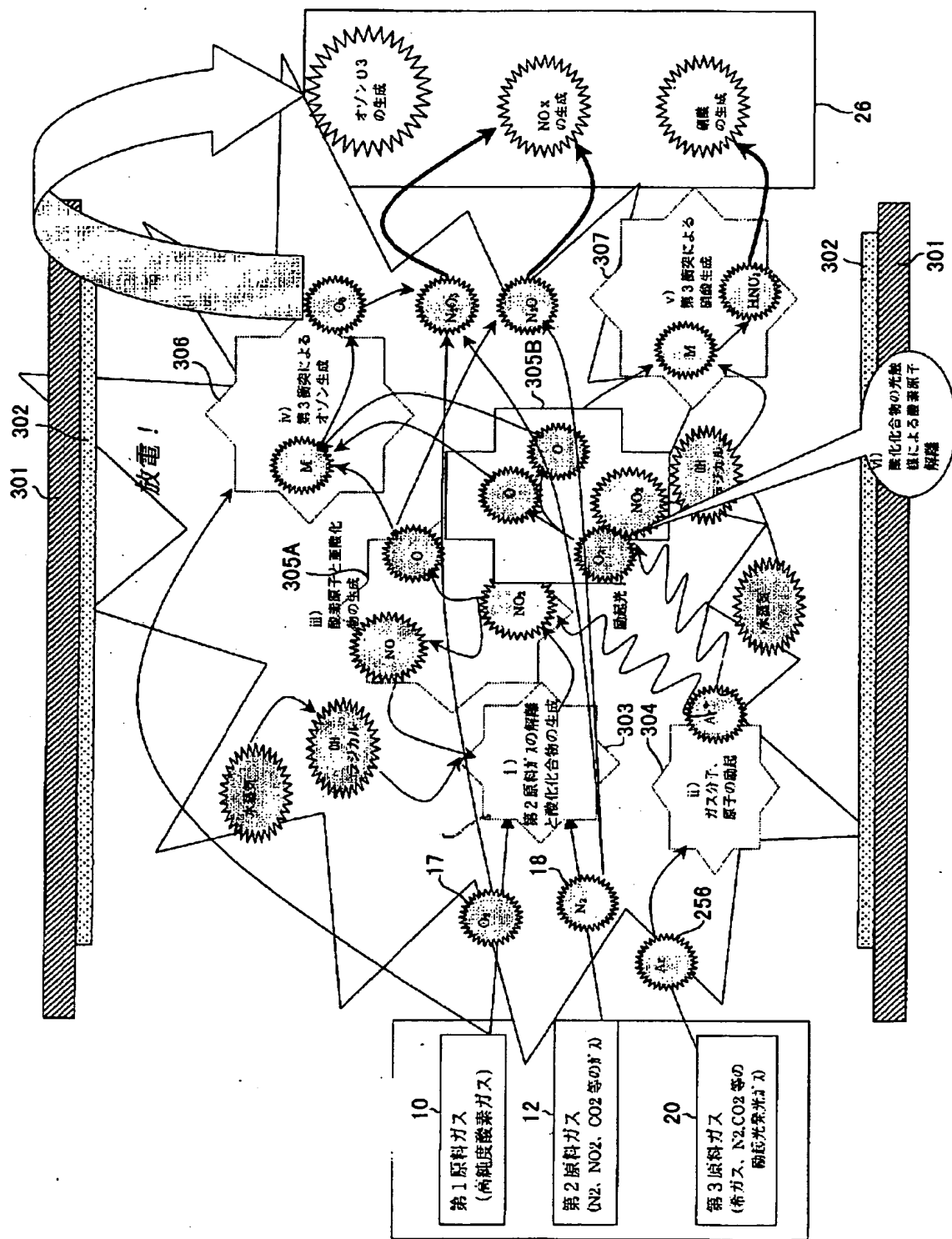
1 0 0 第 1 ガス供給系、2 0 0 第 2 ガス供給系、1 0 高純度酸素ポンベ、1 2 窒素または酸化化合物ガス (第 2 原料ガス) ポンベ、2 0 希ガスもしくは窒素、二酸化炭素等の放電による特殊励起光を発光できるガス (第 3 原料ガス)、1 0 1 高純度酸素に  $\text{NO}_2$  等の第 2 原料ガスを微量添加した用原料ガスポンベ A、1 0 2 高純度酸素に  $\text{NO}_2$  等の第 2 原料ガスと希ガス等の第 3 原料ガスを微量添加したオゾン専用原料ガスポンベ B、2 0 0 0 第 2 原料ガスと希ガス等の第 3 原料ガスを微量添加した補助原料ガスポンベ、1 0 3 高純度酸素に希ガス等の第 3 原料ガスを微量添加したオゾン専用原料ガスポンベ C、1 3, 1 4, 2 1 原料ガスの圧力を調整する減圧弁、1 5, 1 6, 2 2 原料ガスバルブ、1 9, 2 3 原料ガスの流量調整機 (MFC)、3 0 0 オゾン発生器、3 0 1 a, 3 0 1 b 放電電極、3 0 2, 3 0 2 A 誘電体、4 0 0 ガス圧力調整器、5 0 0 オゾン電源、5 0 1 整流器、5 0 2 インバータ、5 0 3 オゾントランス。

【書類名】 図面

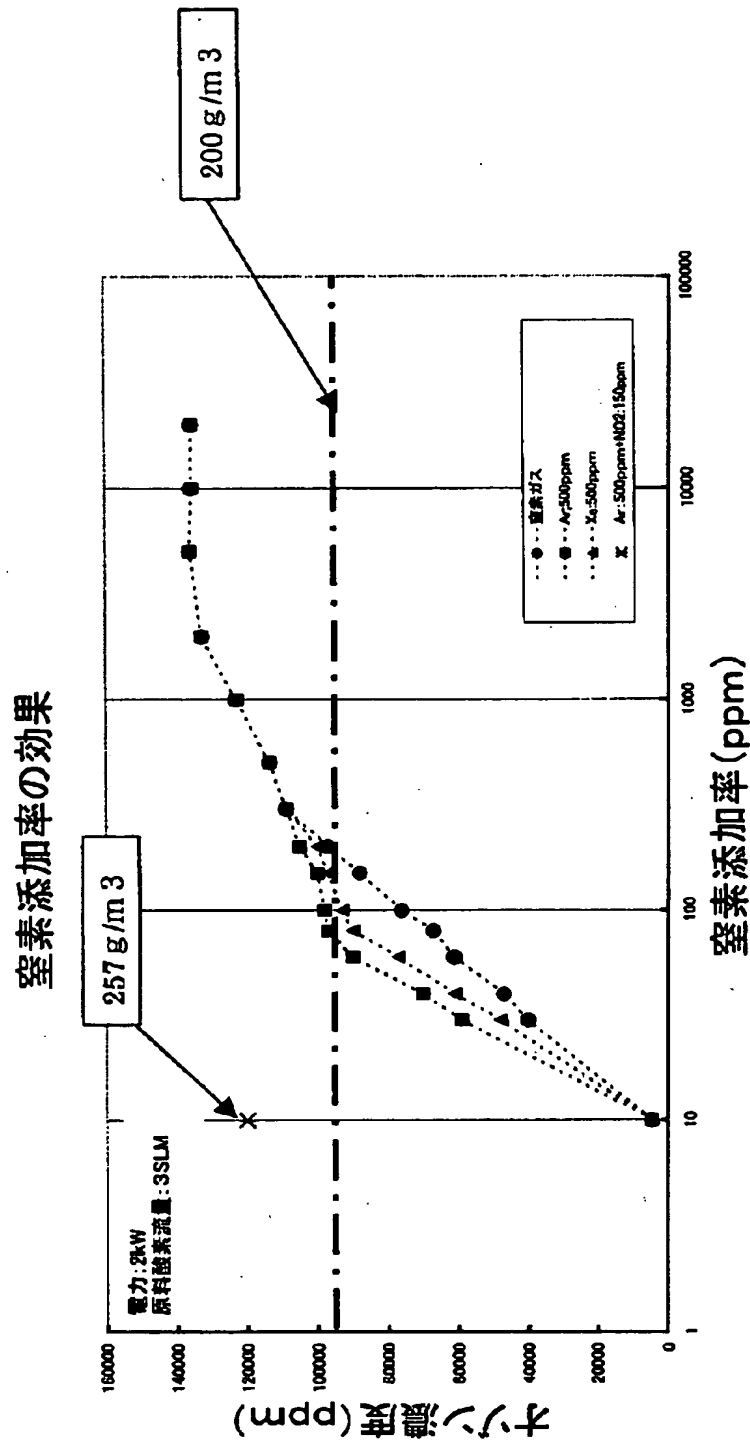
【図 1】



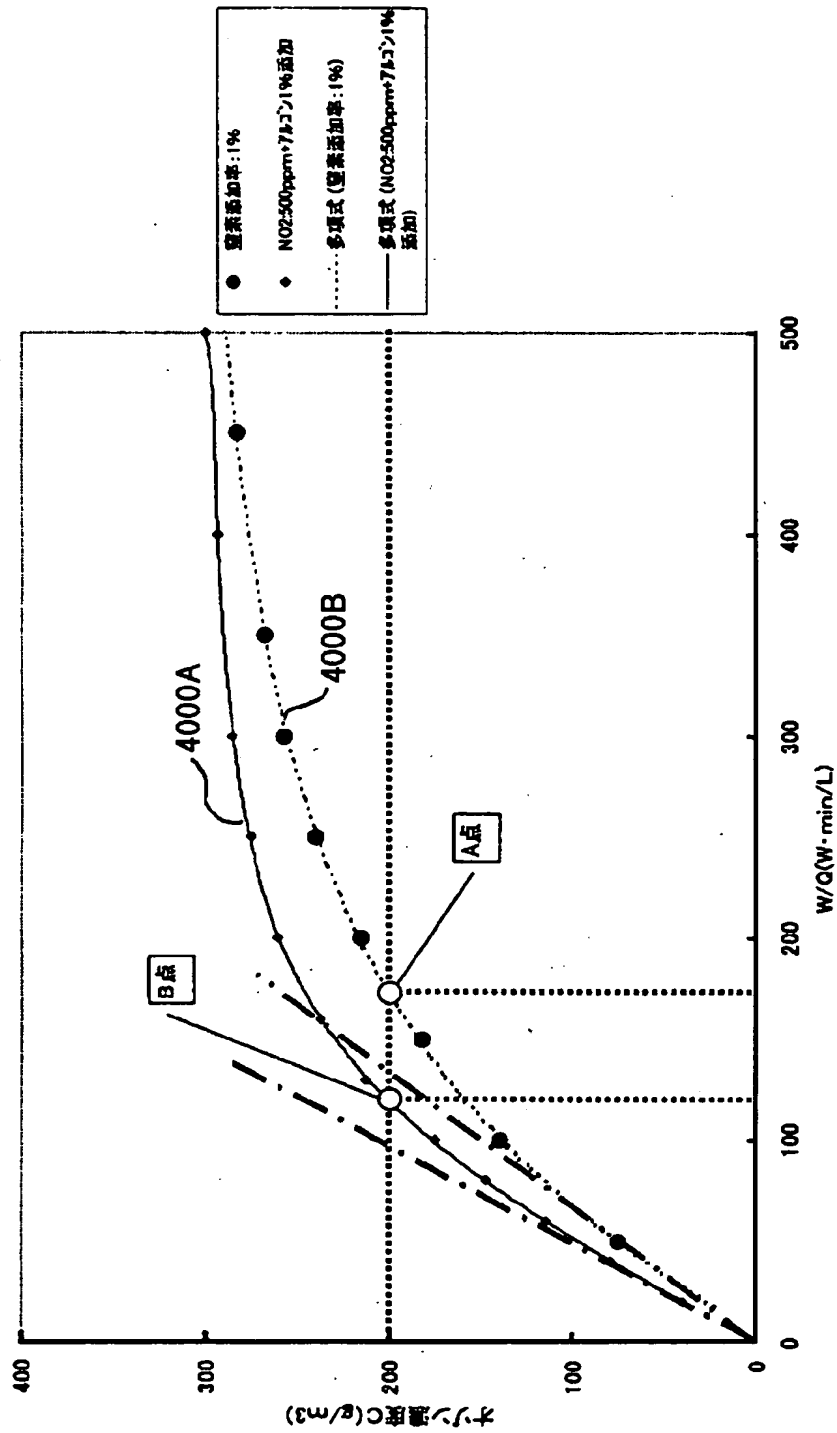
【図2】



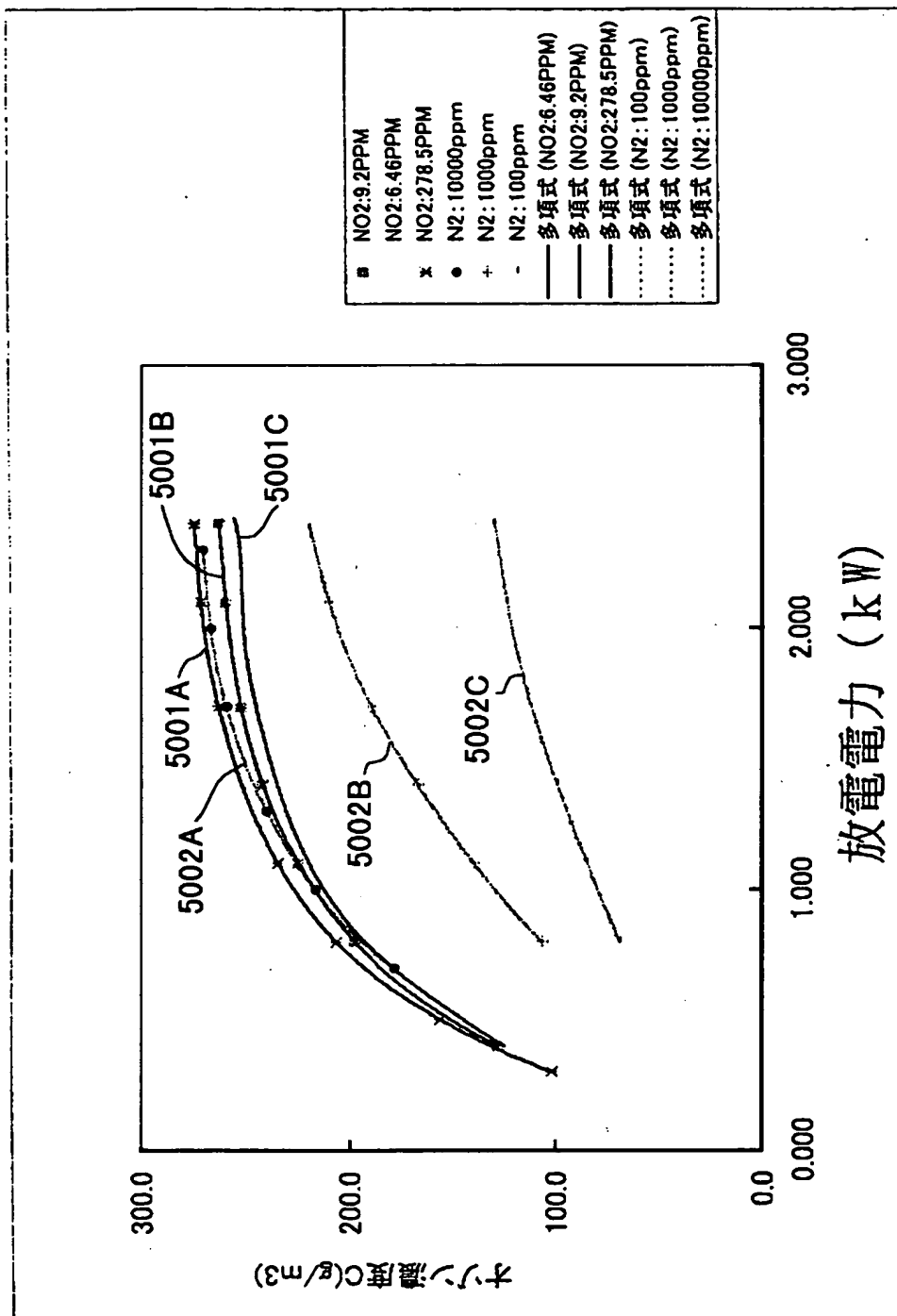
【図3】



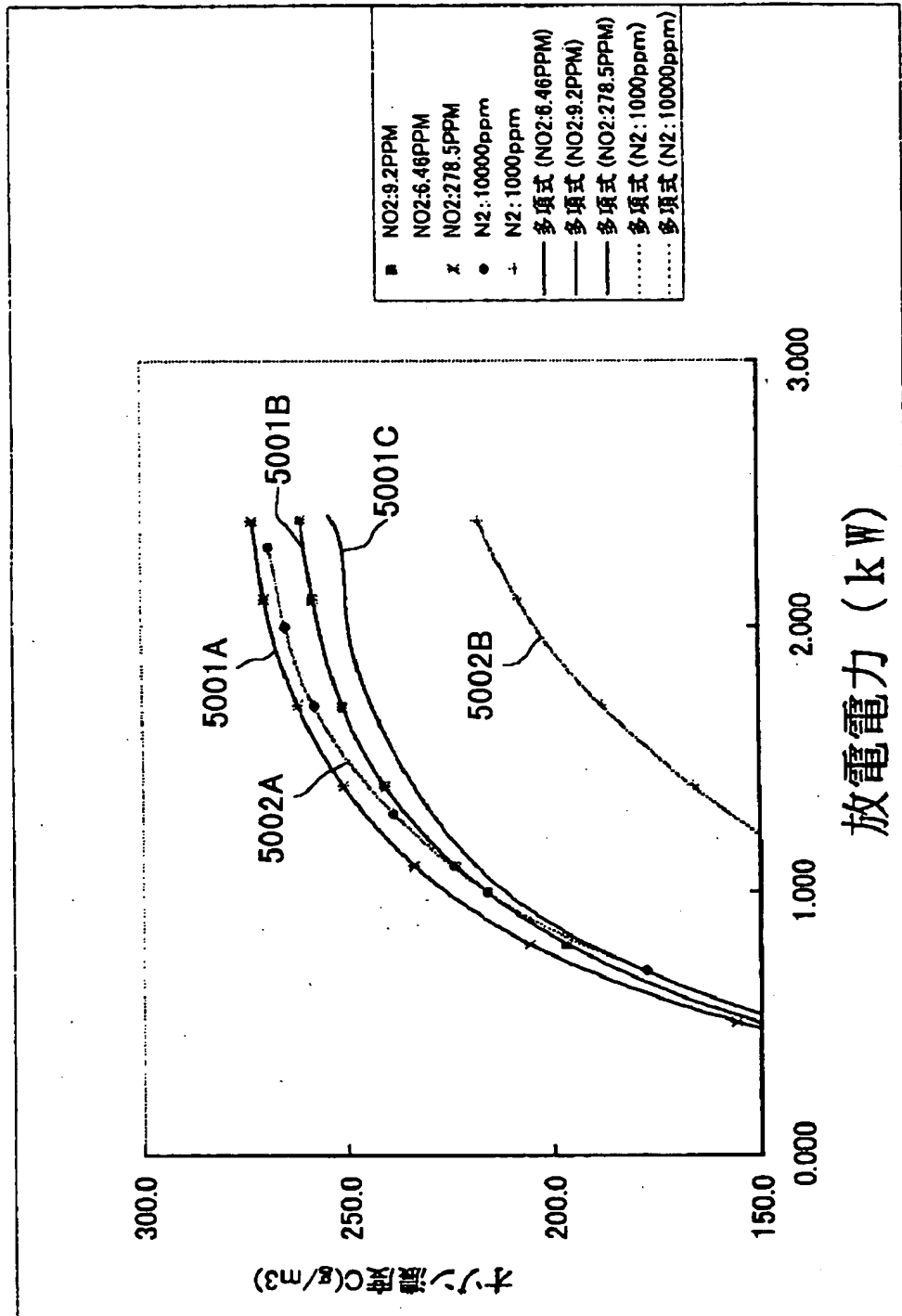
【図 4】



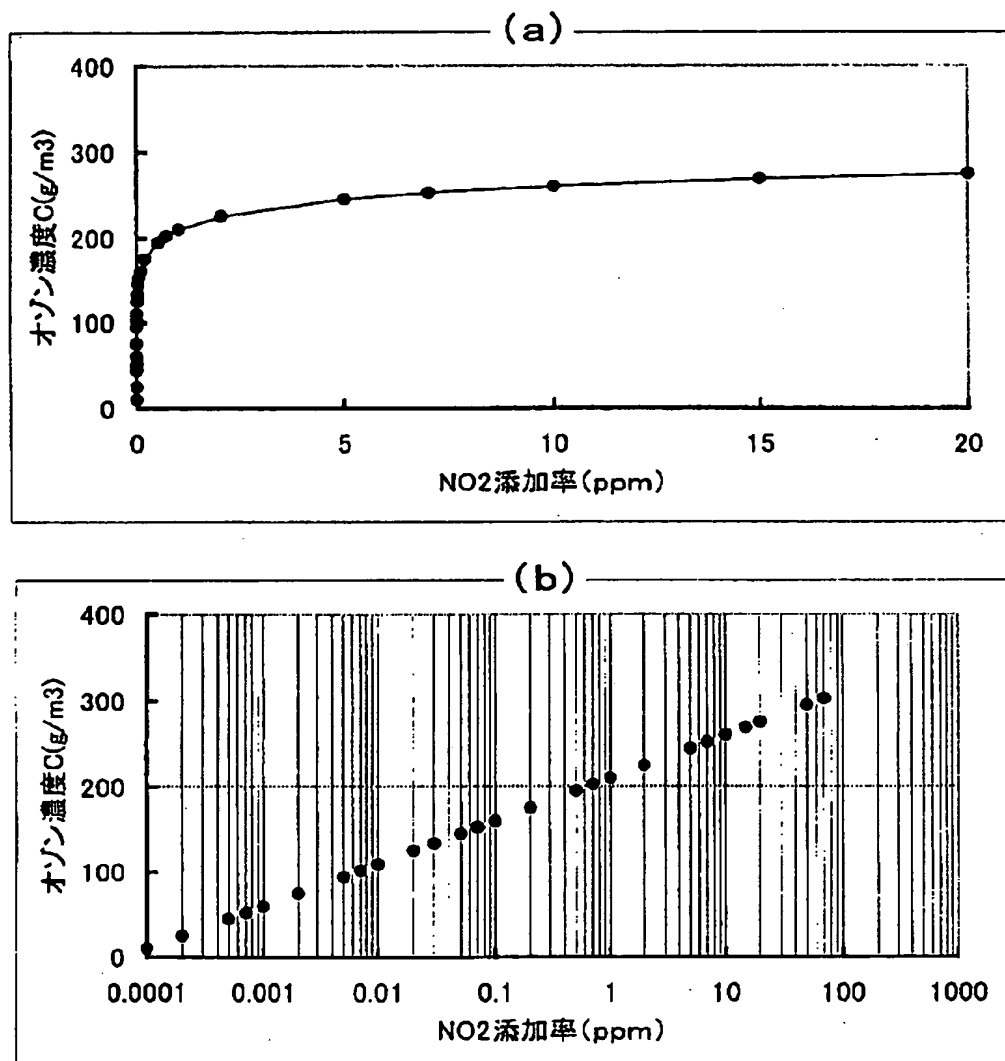
【図 5】



【図 6】

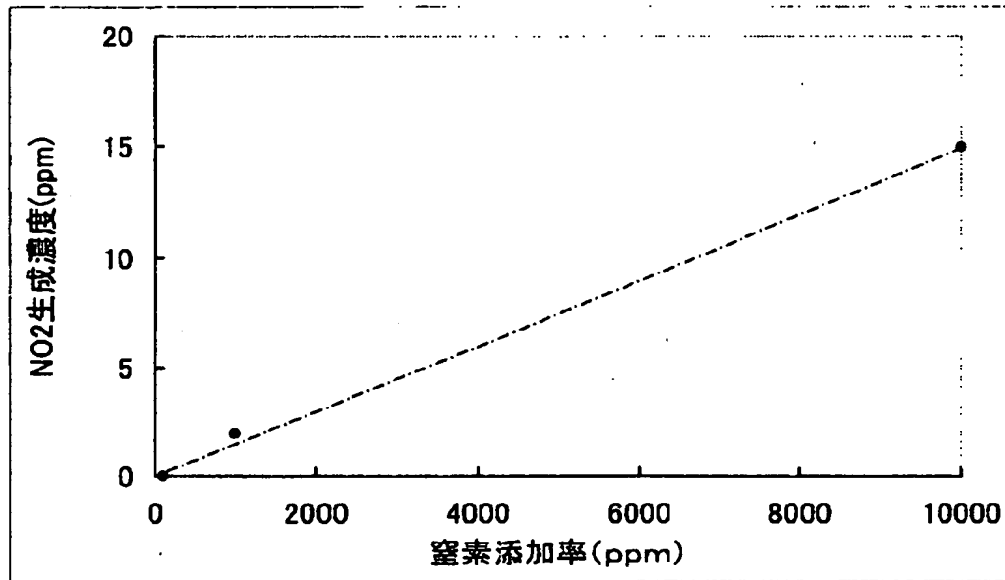


【図 7】

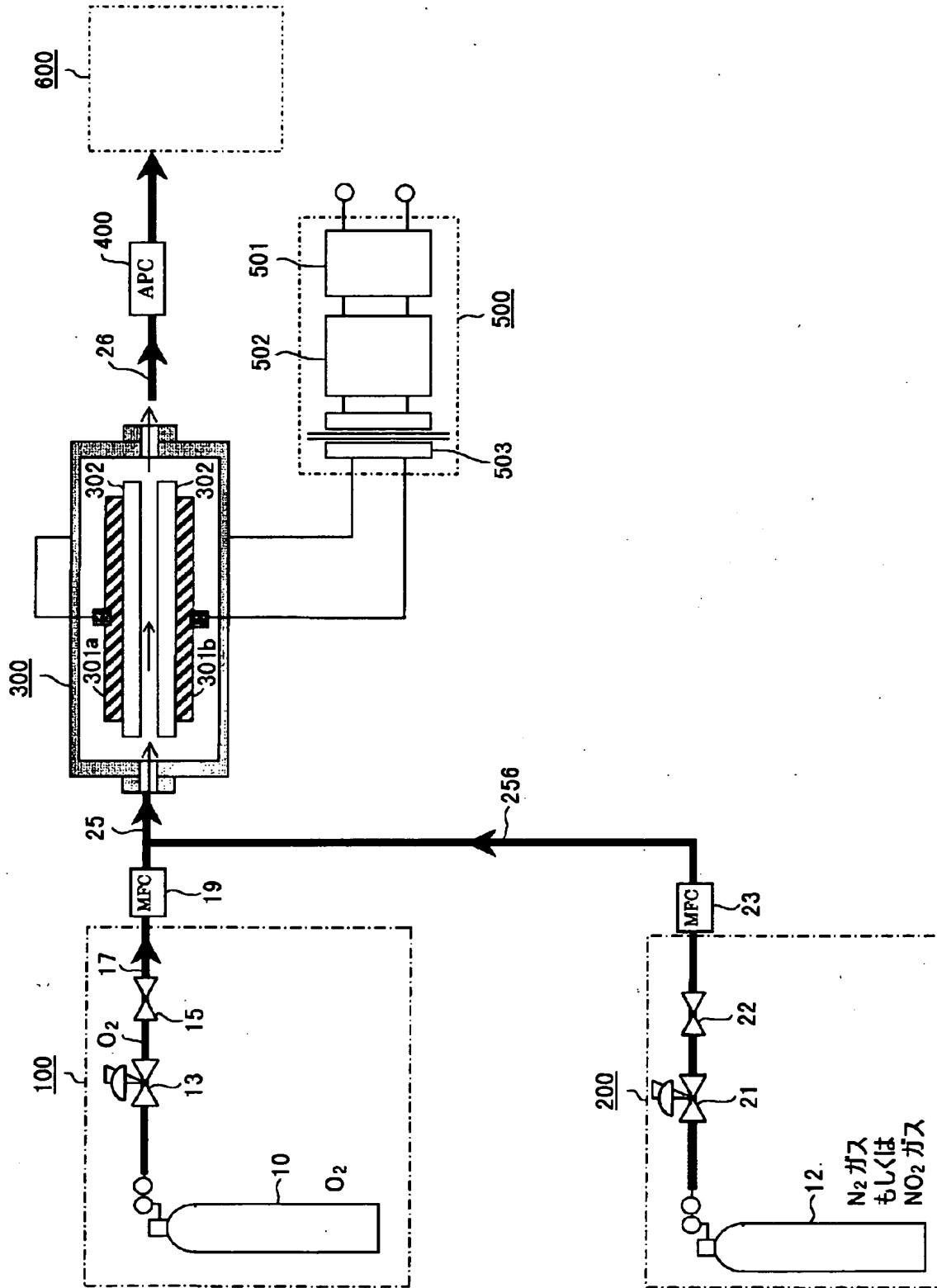




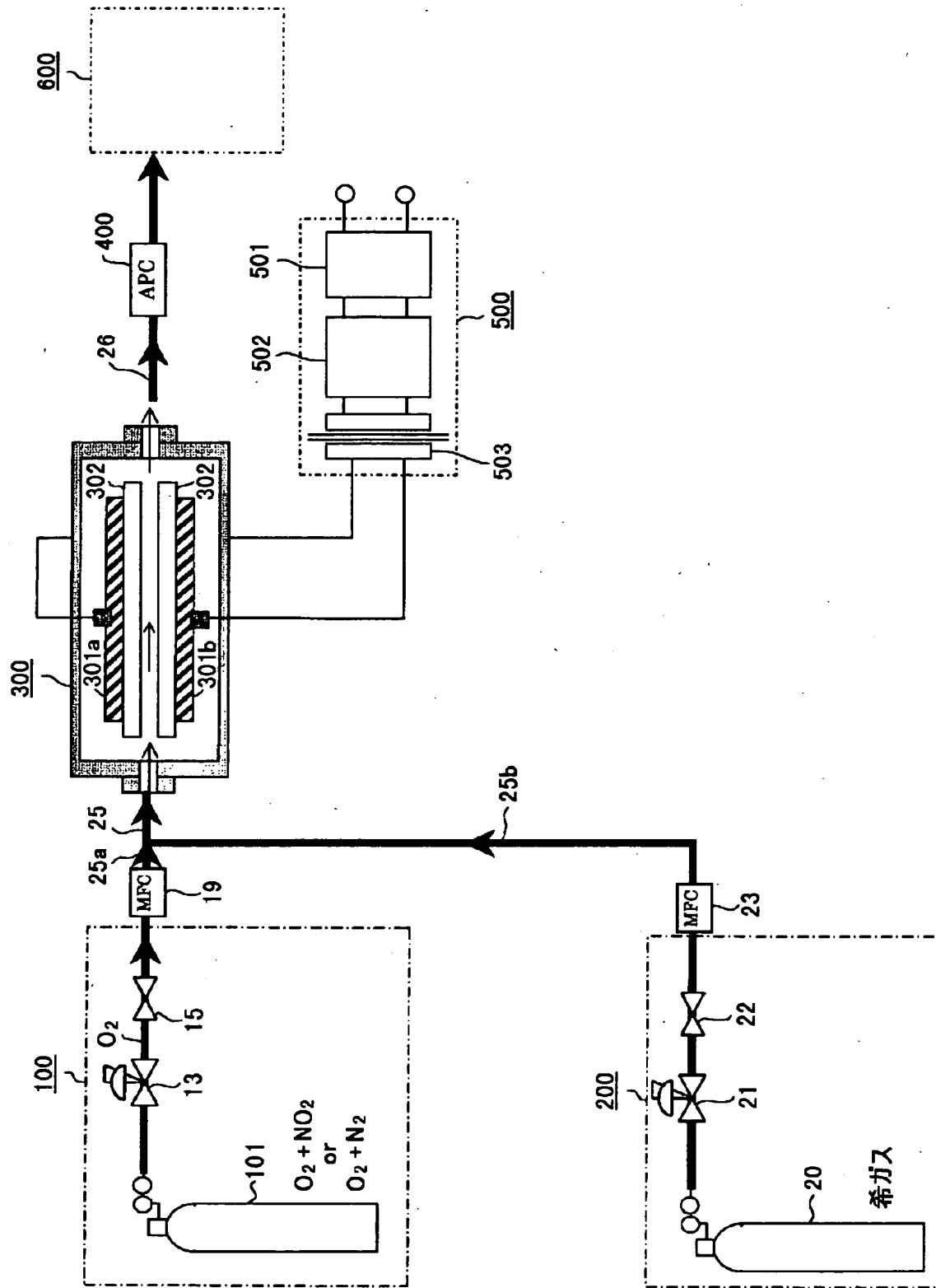
【図8】



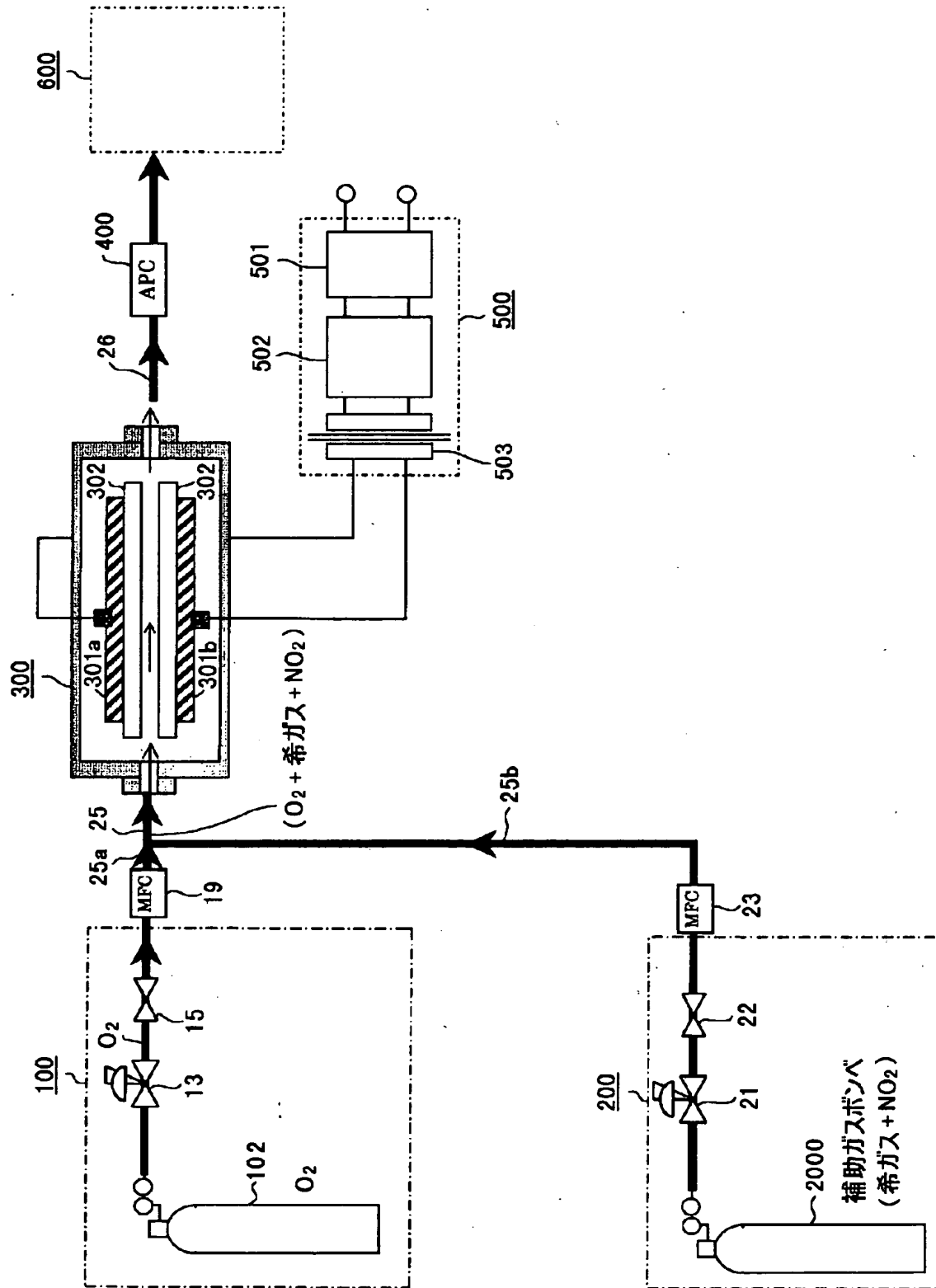
【図 9】



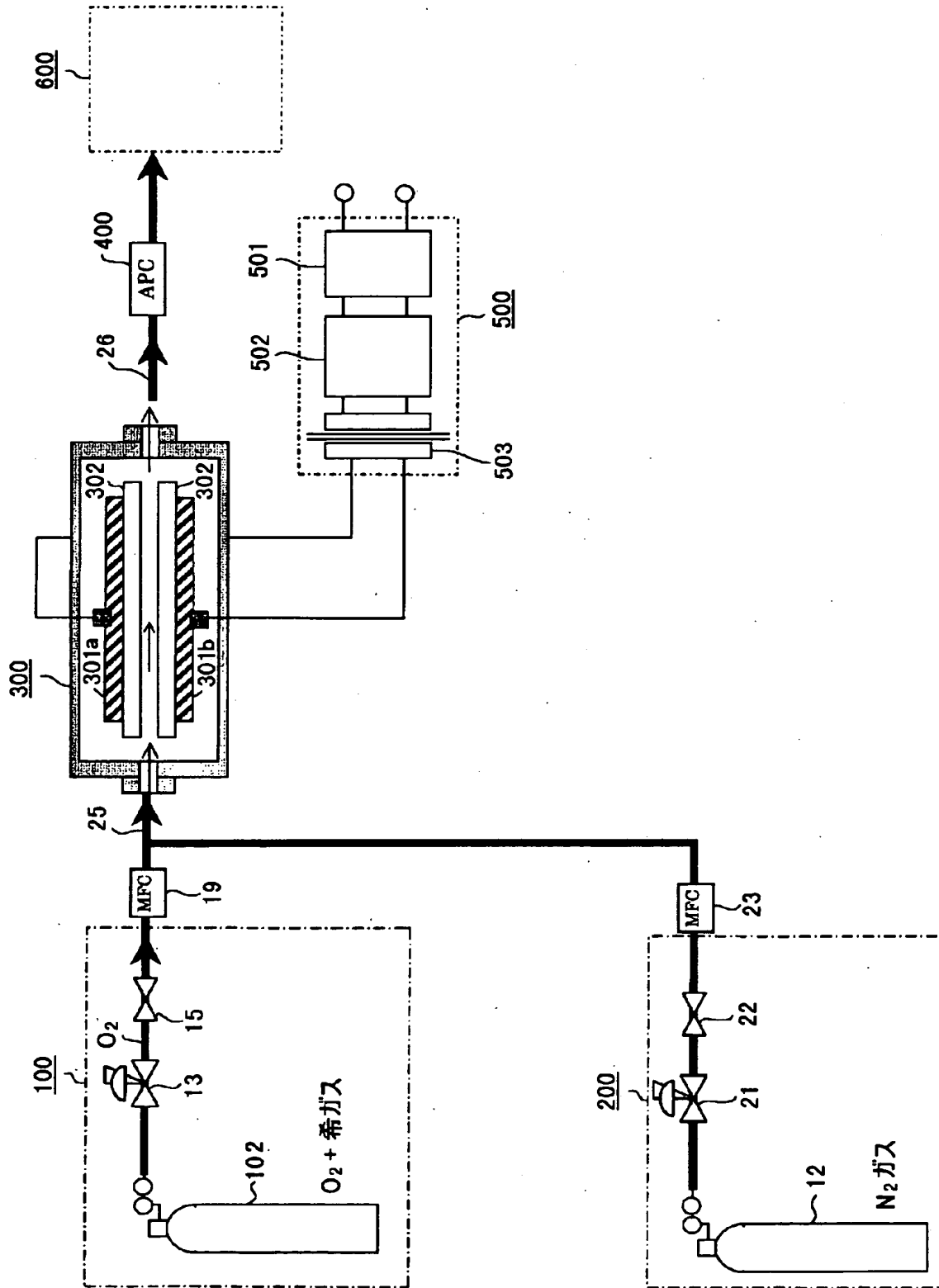
【図 10】



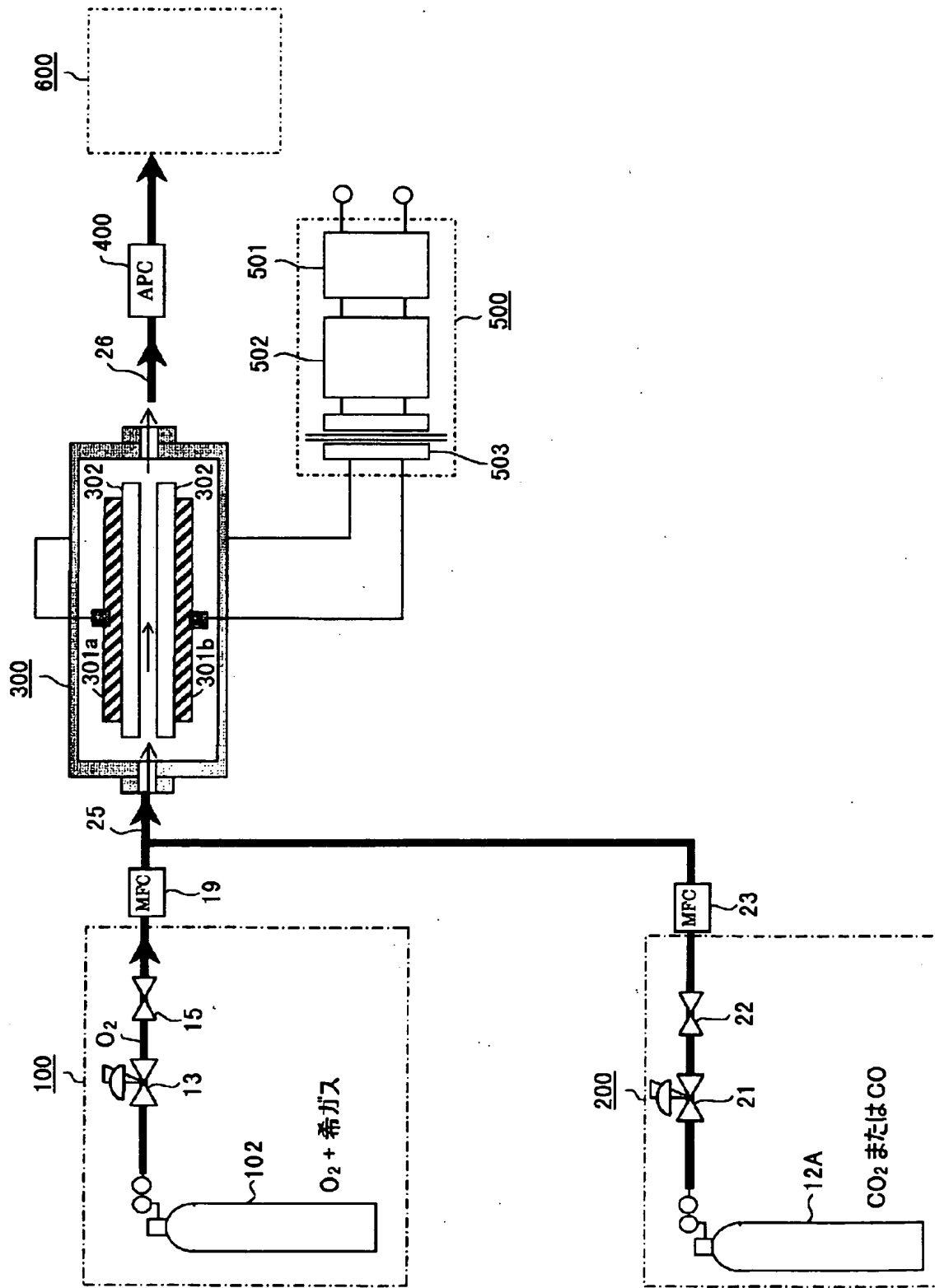
【図 11】



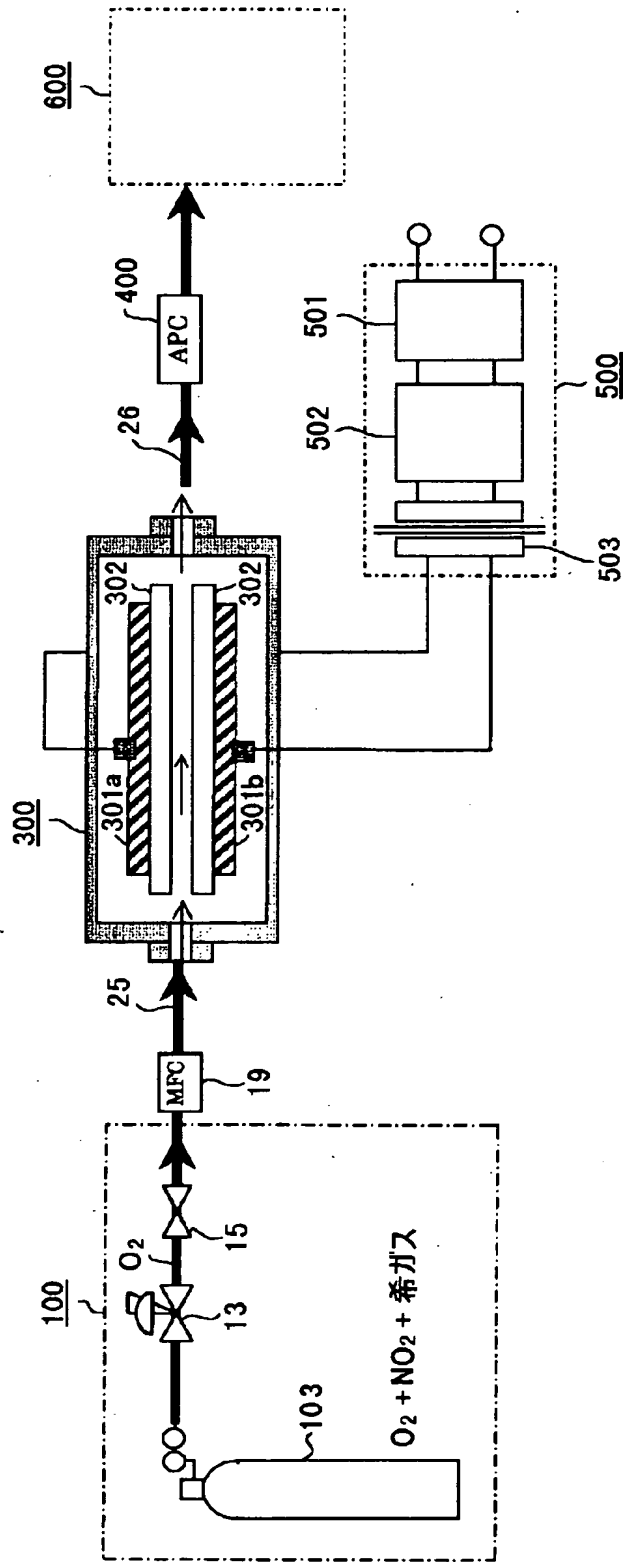
【図 12】



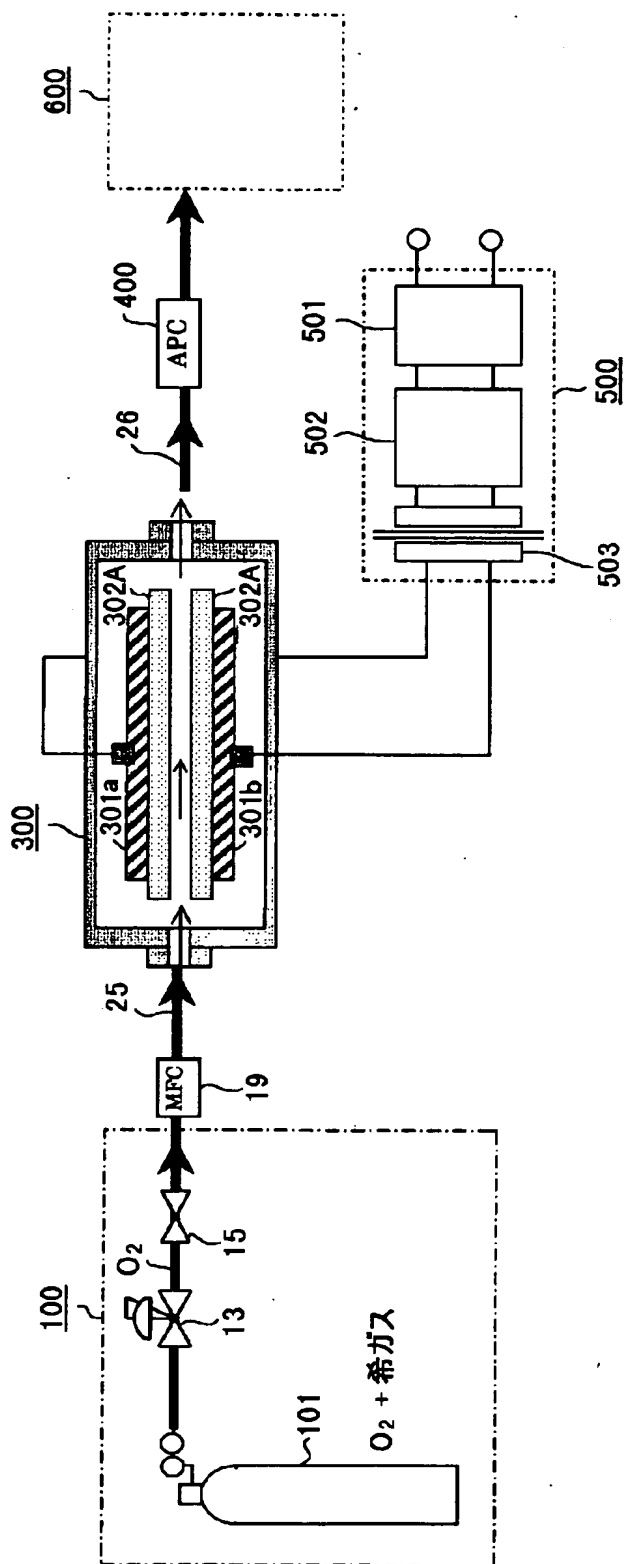
【図 13】



【図 14】



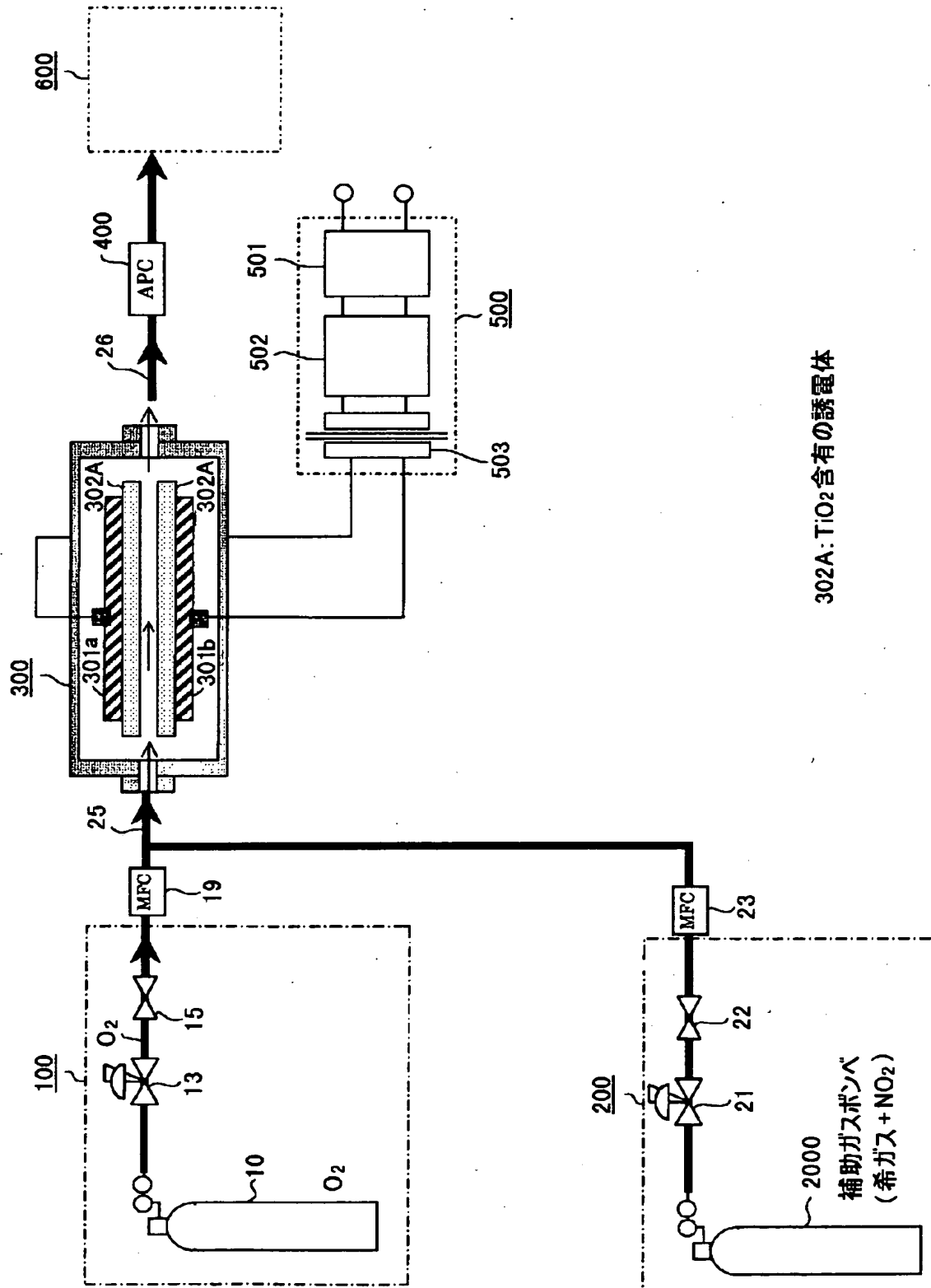
【図 15】



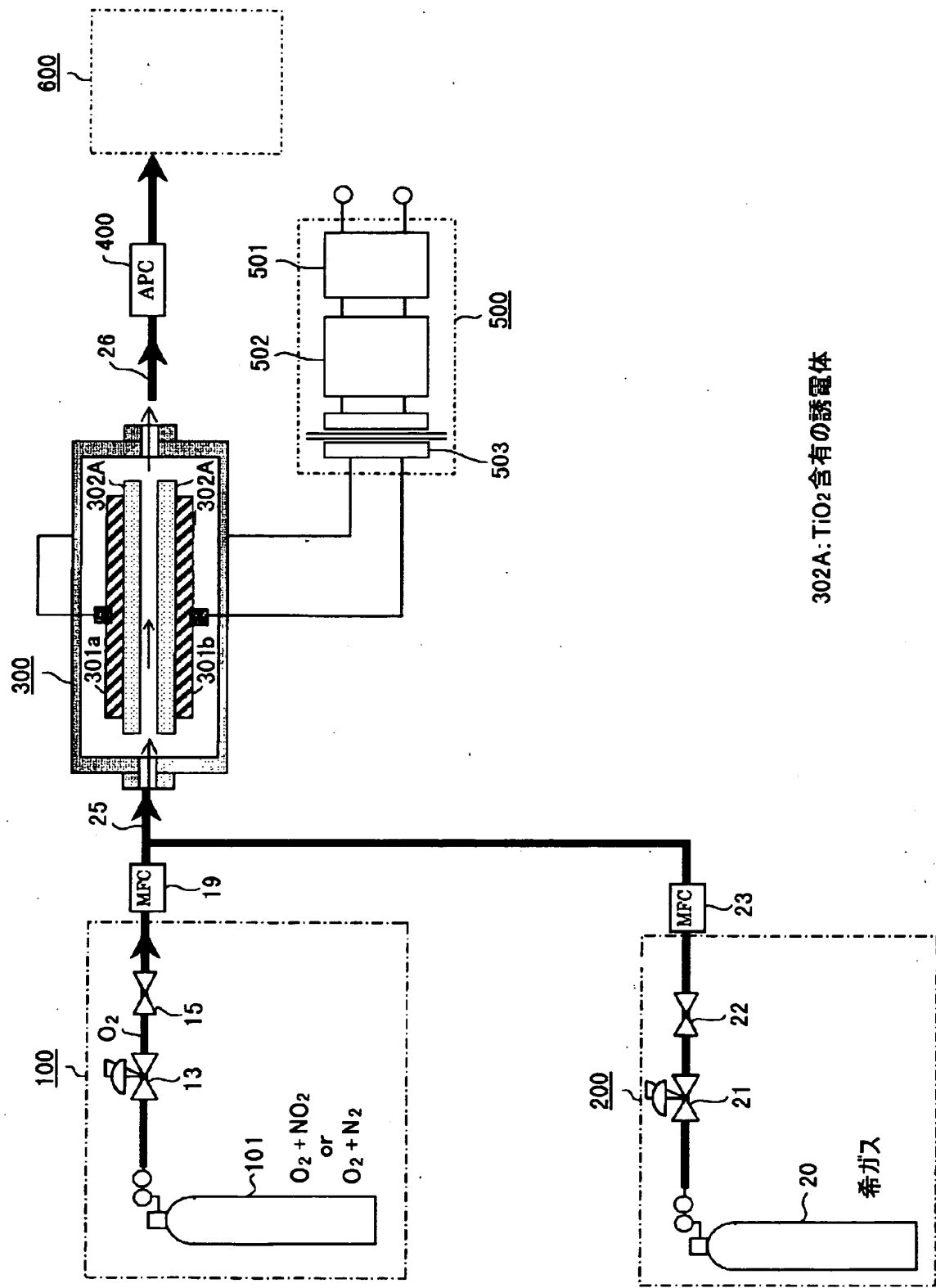
302A:  $TiO_2$  含有の誘電体



【図 16】

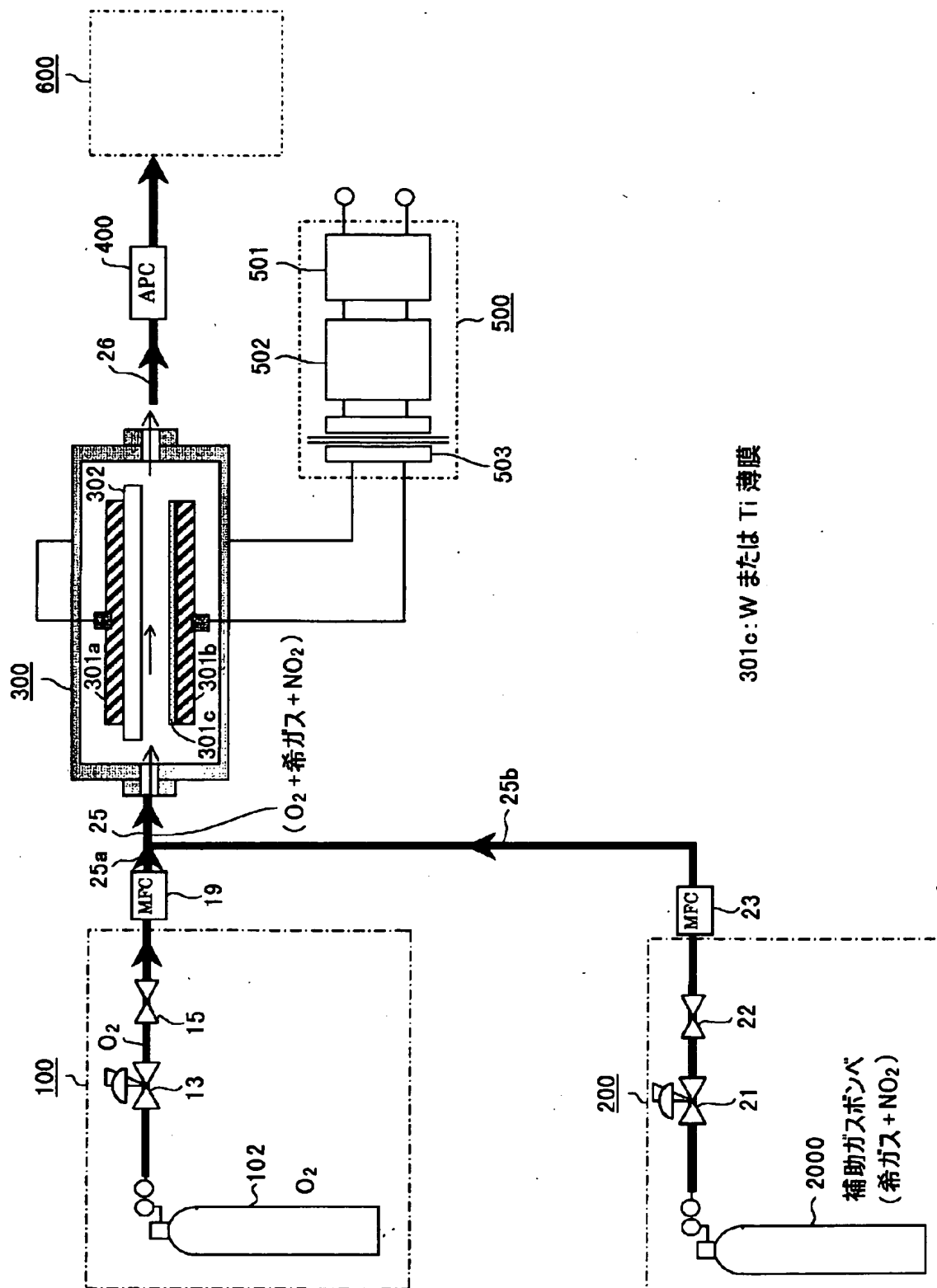


【図 17】

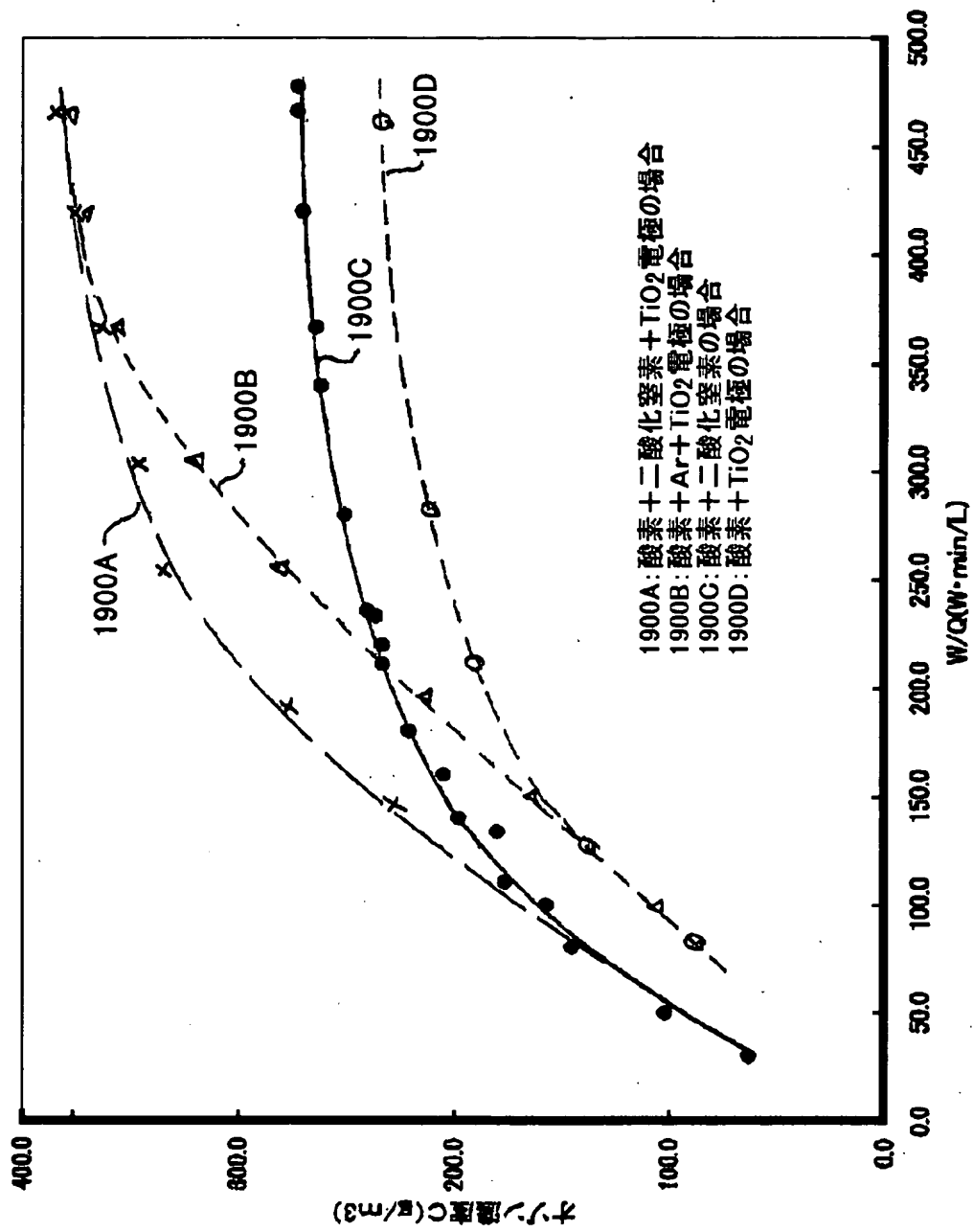


302A:  $TiO_2$  含有の誘電体

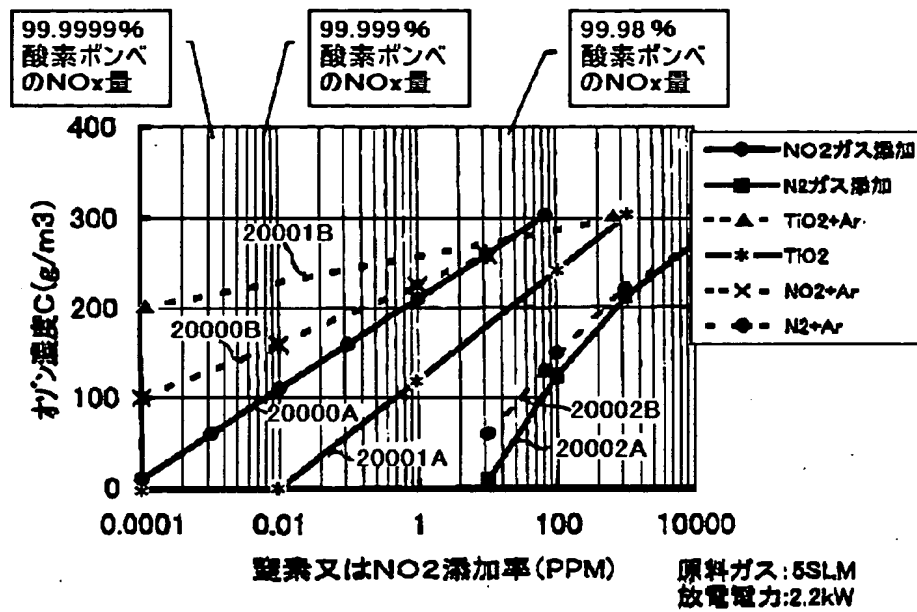
【図 18】



【図 19】

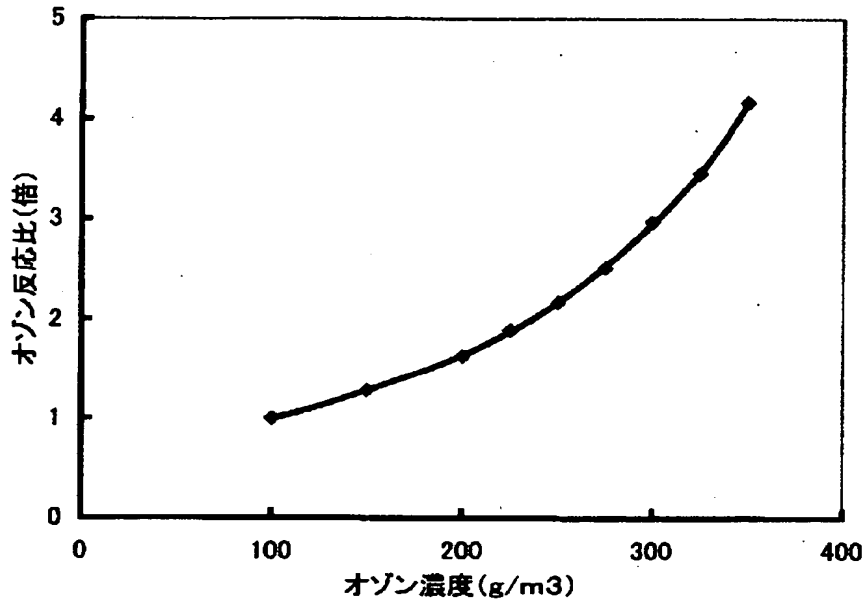


【図 20】

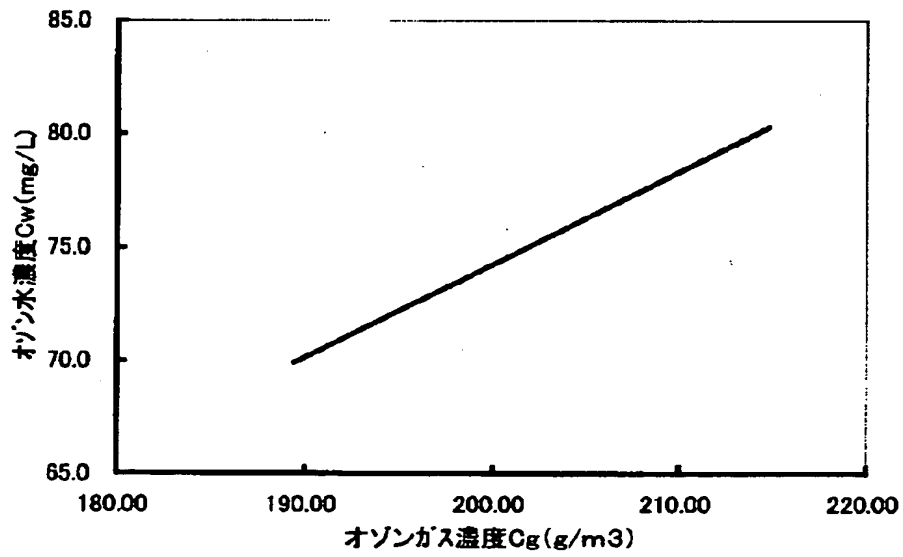


20000A: O<sub>2</sub>+(NO<sub>2</sub>)ガスを添加した場合  
 20000B: O<sub>2</sub>+(NO<sub>2</sub>+Ar)ガスを添加した場合  
 20001A: TiO<sub>2</sub>電極にO<sub>2</sub>+(N<sub>2</sub>)ガスを添加した場合  
 20001B: TiO<sub>2</sub>電極にO<sub>2</sub>+(N<sub>2</sub>+Ar)ガスを添加した場合  
 20002A: O<sub>2</sub>+(N<sub>2</sub>)ガスを添加した場合  
 20002B: O<sub>2</sub>+(N<sub>2</sub>+Ar)ガスを添加した場合

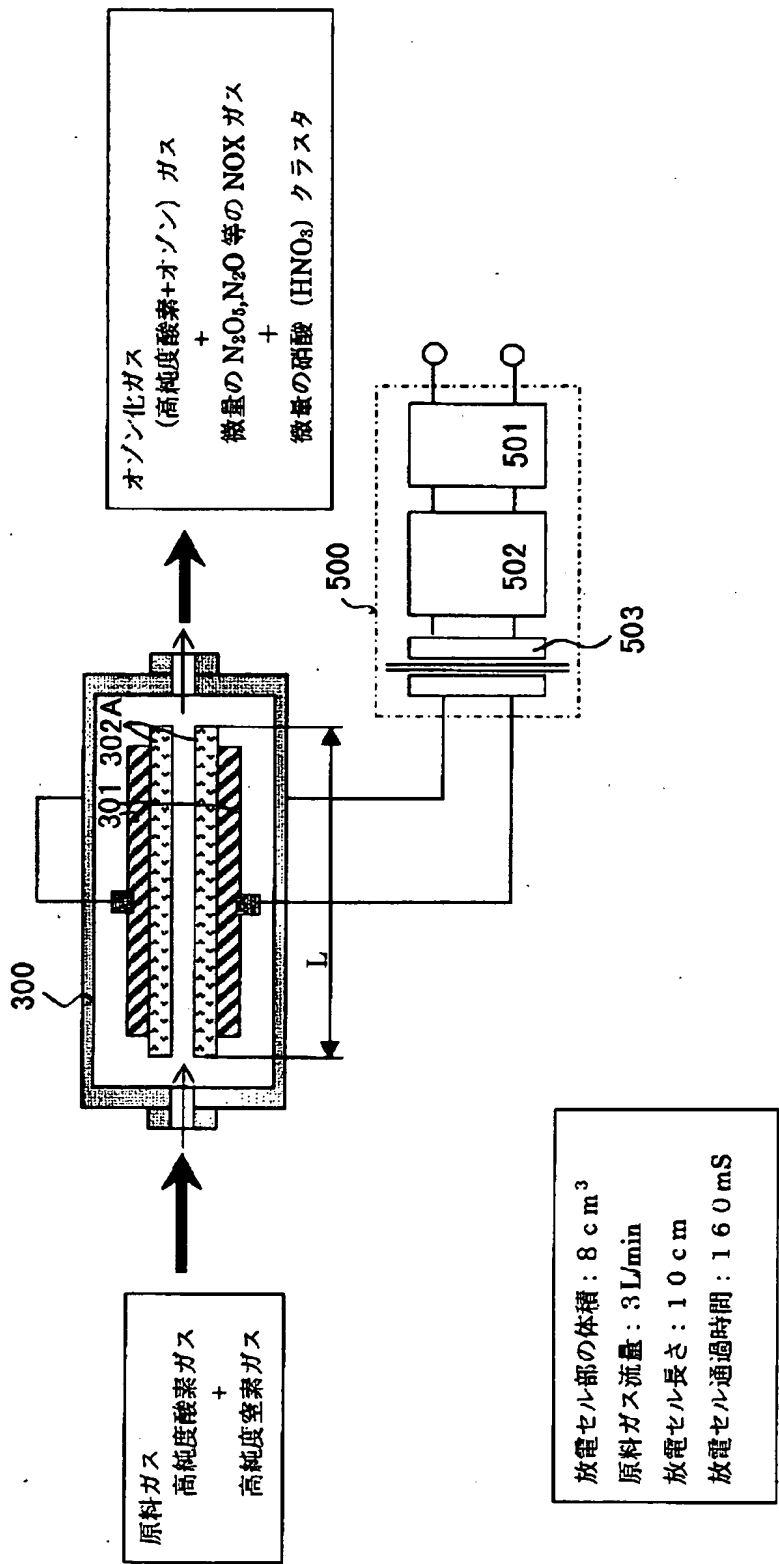
【図21】



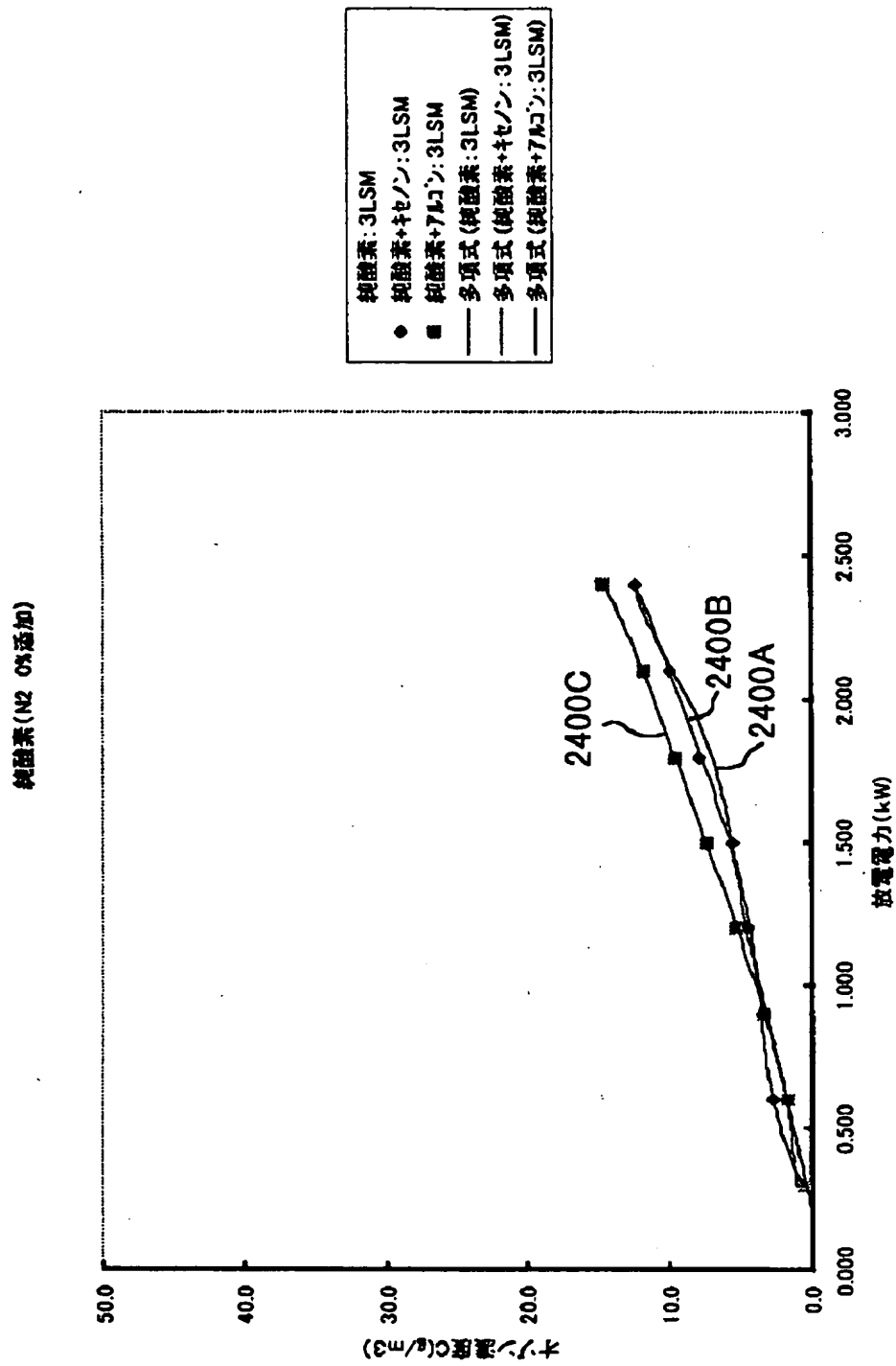
【図22】



【図 23】

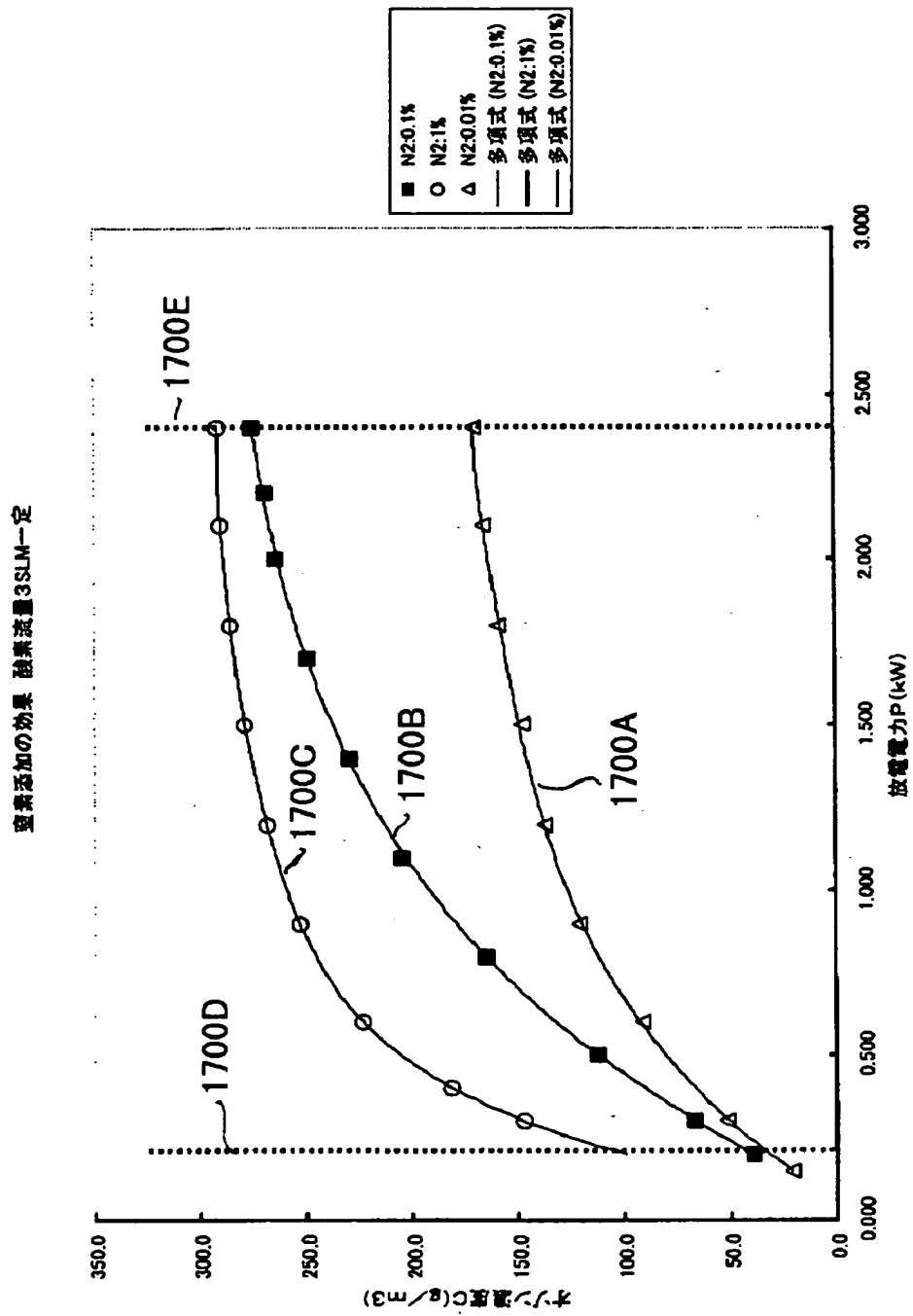


【図 24】

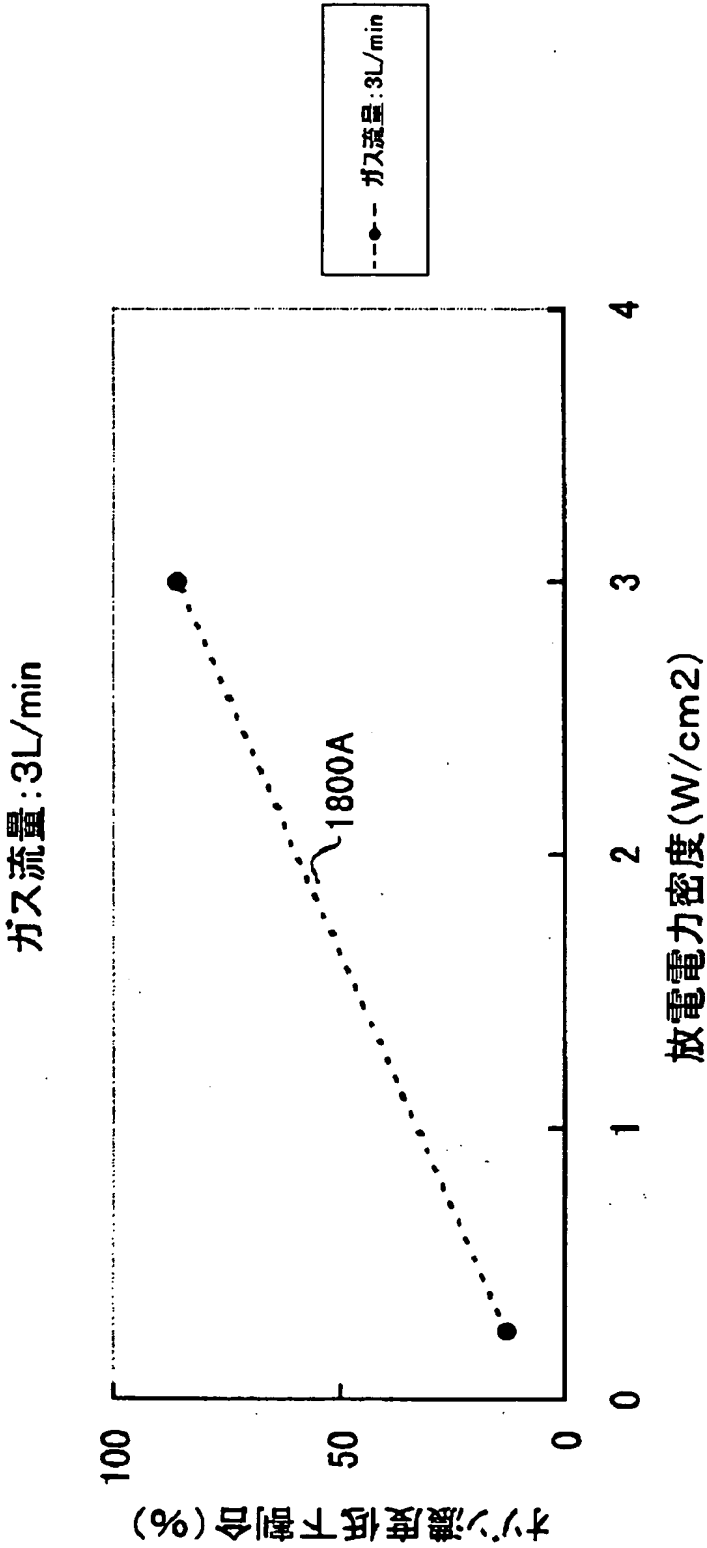




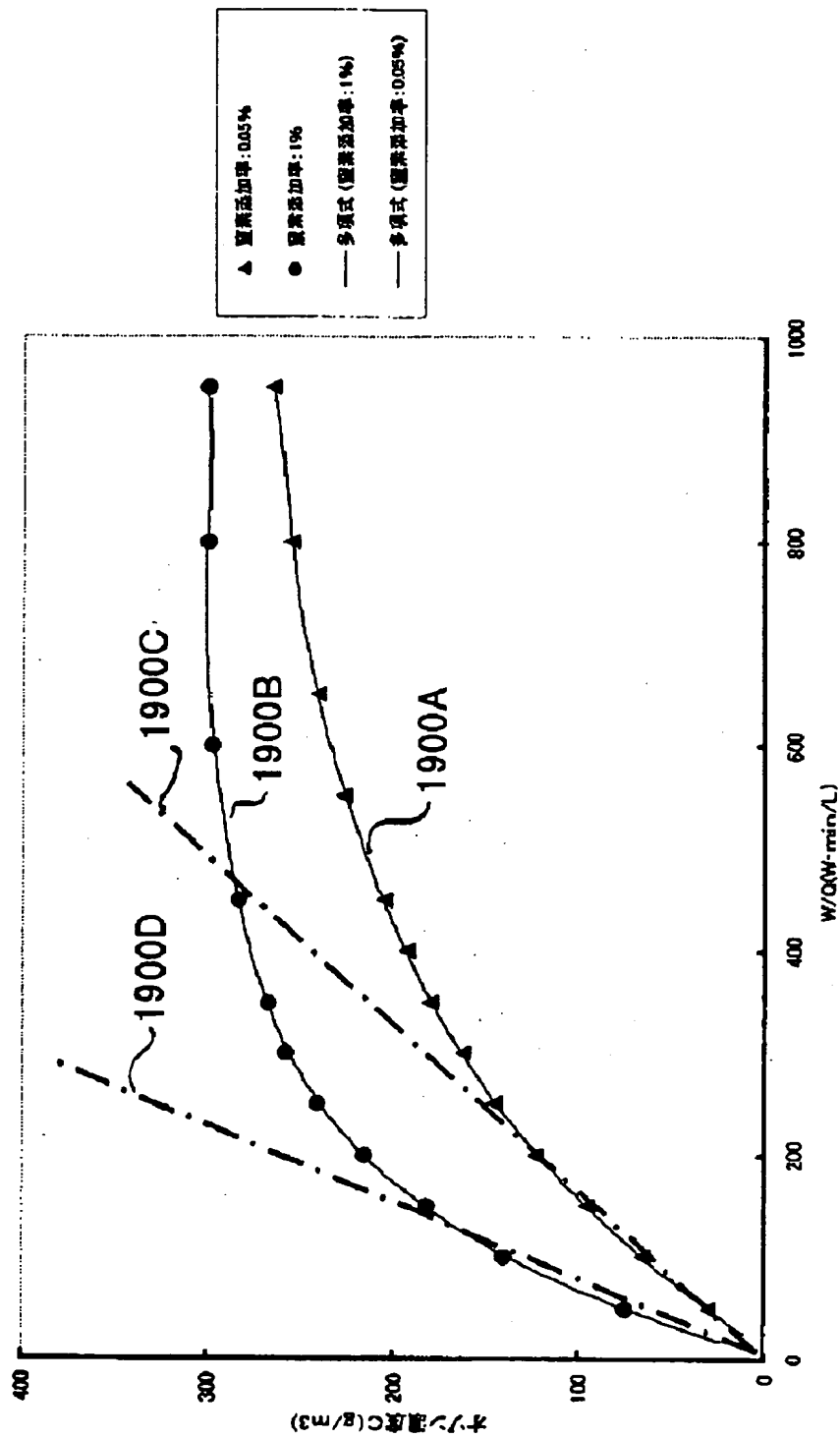
【図 25】



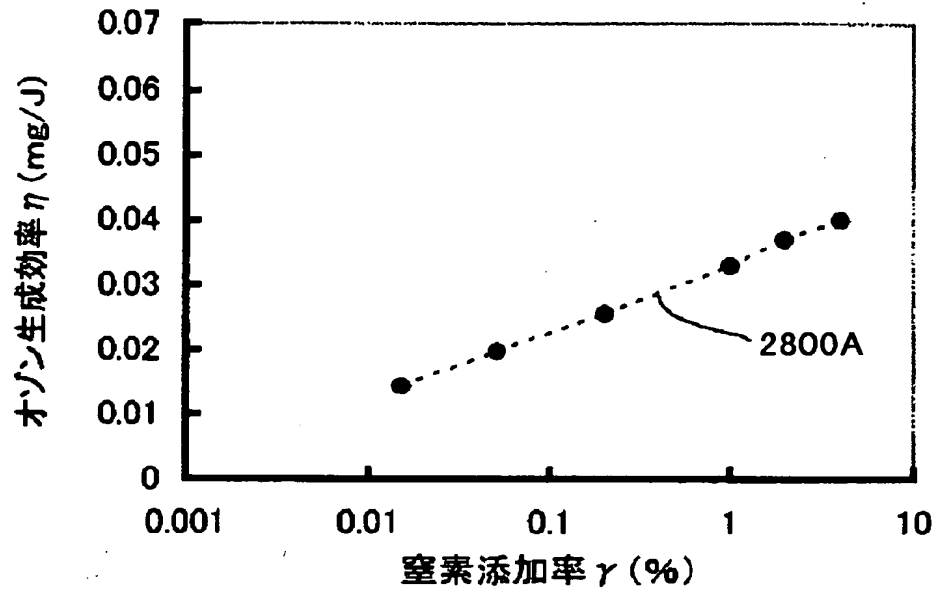
【図 26】



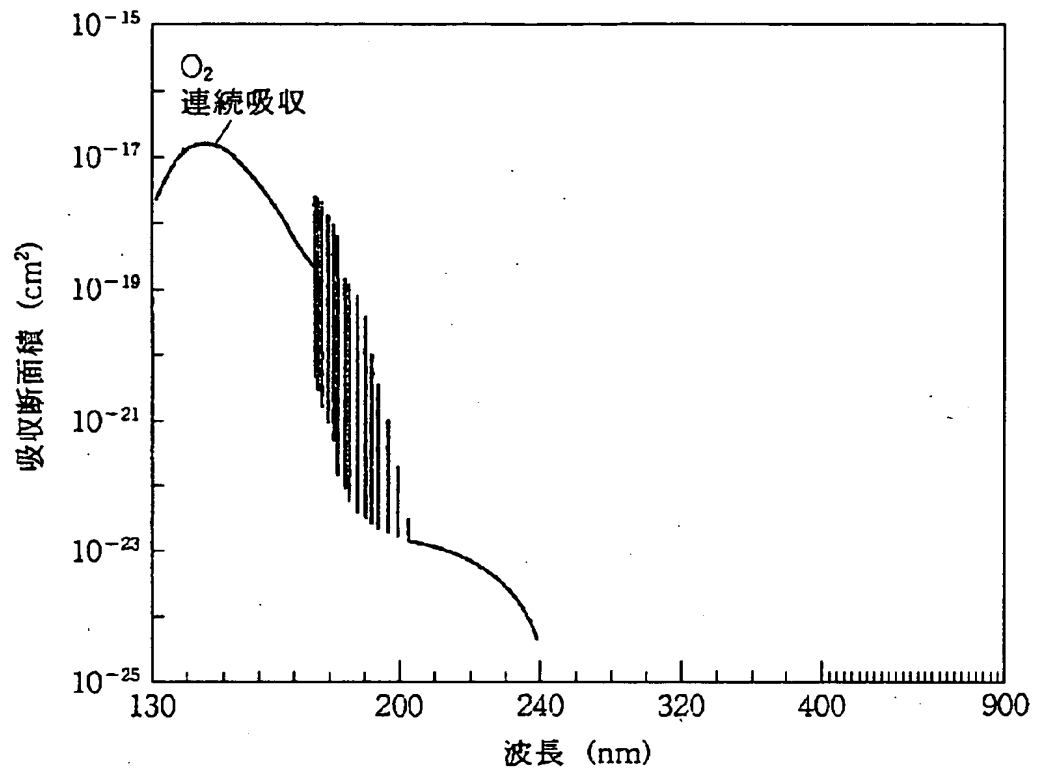
【図 27】



【図 2 8】



【図 29】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オゾン発生効率を的確に向上する。

【解決手段】 電極 3 0 1 と電極 3 0 2 との間に設けられた誘電体板 3 0 2 および放電領域（放電面積 S）を形成するスペーサとを有し、電極 3 0 1 と電極 3 0 2 との間に電源から交流電圧を印加するとともに、原料ガスとして酸素ガスを供給する手段 1 0 と窒素ガスを供給する手段 1 2 と酸化化合物ガスを解離もしくは酸化化合物ガスの光触媒作用による酸素ガス（ $O_2$  分子）を酸素原子に解離できる放電励起光を発することのできる希ガスを供給する手段 2 0 を有し、前記ガスの供給手段 1 0, 1 2, 2 0 によって窒素ガスを含んだ酸素ガスを前記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に所定の流量 Q を供給し前記放電領域部に放電電力 W を注入してオゾンガスを発生させるようにした。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006013]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号  
氏 名 三菱電機株式会社